

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**UTJECAJ TEHNOLOŠKIH PARAMETARA NA ZAŠTITNA
SVOJSTVA VODORAZRJEDIVIH PREMAZA
DOKTORSKI RAD**

IVAN STOJANOVIĆ

ZAGREB, 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**UTJECAJ TEHNOLOŠKIH PARAMETARA NA ZAŠTITNA
SVOJSTVA VODORAZRJEDIVIH PREMAZA
DOKTORSKI RAD**

Mentor:

Prof. dr. sc. IVAN JURAGA

IVAN STOJANOVIĆ, dipl. ing.

ZAGREB, 2010.

Podaci za bibliografsku karticu

UDK:	620.197 : 620.193 : 667.61 : 667.62
Ključne riječi:	Zaštita od korozije, vodorazrjedivi premazi, učinkovitost zaštite, hlapivi organski spoj, temperatura sušenja, nanošenje u debelom sloju
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
Mentor:	Prof. dr. sc. Ivan Juraga
Broj stranica:	267
Broj slika:	154
Broj tablica:	115
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	87
Datum obrane:	12.01.2011.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Ivan Juraga (FSB, Zagreb) Doc. dr. sc. Vesna Alar (FSB, Zagreb) Prof. dr. sc. Sanja Martinez (FKIT, Zagreb)
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu

Zahvala

Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr. sc. Ivanu Juragi na pomoći i bezbrojnim savjetima, te poticaju tijekom istraživanja i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se svojim kolegama doc. dr. sc. Vesni Alar i Vinku Šimunović, dipl. ing. na bezuvjetnoj podršci i korisnim savjetima kroz poslijediplomski studij, a posebno kod izrade doktorskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Sanji Martinez, članici povjerenstva, na korisnim savjetima kod izrade doktorskog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala i kolegama s Fakulteta strojarstva i brodogradnje koji su mi uvijek bili velika podrška.

Zahvaljujem se prijateljima iz Odjela bojenja broda u Brodogradilištu Uljanik na brojnim savjetima, gdje sam napravio svoje prve korake u području zaštite od korozije premazima.

Zahvaljujem se Voditeljici grupe proizvoda za metal Karli Rončević, dipl. ing. iz tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. na brojnim savjetima i diskusijama kod izvedbe eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se Marijani Serdar, dipl. ing. s Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te Tihomiru Borku, dipl. ing. i Dubravki Doležal, dipl. ing. iz Službe laboratorijskih ispitivanja IPNP u tvrtki INA – Industrija nafte d.d. na velikoj pomoći kod izvedbe i analize elektrokemijskih mjerenja u sklopu doktorskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Suzani Jakovljević iz Laboratorija za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pomoći kod istraživanja premaza na pretražnom elektronskom mikroskopu.

Zahvaljujem se Gorani Baršić, dipl. ing. s Katedre za mjerenje i kontrolu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pomoći kod mjerenja hrapavosti podloge za eksperimentalna istraživanja.

Posebna zahvala tvrtki Chromos boje i lakovi d.d. što su mi bezuvjetno osigurali svu potrebnu opremu i usluge Laboratorija razvojne grupe za metal za provedbu eksperimentalnog dijela rada. Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija

Zahvaljujem se tvrtkama Chromos boje i lakovi d.d. iz Zagreba, Helios d.o.o. iz Ljubljane, te tvrtki ITT-Rijeka d.o.o. iz Rijeke što su mi osigurali potrebnu vodorazrjedivu boju za istraživanja.

Zahvaljujem se tvrtki Hempel d.o.o. iz Umaga na brojnim savjetima iz područja zaštite od korozije premazima u brodogradnji te pomoći kod izobrazbe za inspektora površinske zaštite.

Zahvaljujem se tvrtki TŽV Gredelj d.o.o. iz Zagreba što su mi osigurali potreban materijal te odgovarajuće pripremili podlogu za nanošenje premaza.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima, koji su mi omogućili školovanje i uvijek mi pružali veliku podršku. Zahvalio bi se sestri i tetki na beskrajnoj podršci.

Zahvaljujem se svojoj djevojci Lari koja mi je pružila neizmjernu potporu i poticaj u radu.

"We will most likely never realize the full importance of painting the Tower, that it is the essential element in the conservation of metal works and the more meticulous the paint job, the longer the Tower shall endure."

Gustave Eiffel (1832.–1923.)

Sadržaj

Predgovor	VIII
Sažetak	IX
Summary	X
Ključne riječi	XI
Key words	XI
Popis oznaka	XII
Popis kratica	XIV
Popis slika	XV
Popis tablica	XXI
1. Uvod	1
1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja	2
1.2. Cilj i hipoteze istraživanja	4
1.3. Materijal, metodologija i plan istraživanja	4
1.4. Očekivani znanstveni doprinos predloženog istraživanja	6
2. Korozija	7
2.1. Brzina korozija	8
2.2. Ekonomsko značenje korozije	9
2.3. Vrste korozije prema mehanizmu procesa	11
2.3.1. Kemijska korozija	11
2.3.2. Elektrokemijska korozija	12
2.4. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja	12
3. Osnove zaštite materijala	14
3.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere	16
3.2. Primjena korozijski postojanijih materijala	20
3.3. Elektrokemijska zaštita	21
3.3.1. Katodna zaštita	22
3.3.1.1. Protektorska zaštita	23
3.3.1.2. Katodna zaštita narinutom strujom	24
3.3.1.3. Katodna zaštita broskog trupa u morskoj vodi	25
3.3.2. Anodna zaštita	27

3.4. Zaštita inhibitorima korozije	27
3.4.1. Podjela inhibitora	27
3.5. Zaštita prevlačenjem	30
4. Zaštita organskim prevlakama	31
4.1. Povijest boja i lakova	31
4.2. Komponente premaza	34
4.2.1. Vezivo	35
4.2.1.2. Svojstva osnovnih tipova veziva i premaza	35
4.2.2. Otapala	39
4.2.2.1. Ekološka regulativa	42
4.2.3. Pigmenti	43
4.2.3.1. Anorganski pigmenti	44
4.2.3.2. Organski pigmenti	45
4.2.4. Punila	45
4.2.5. Aditivi	46
4.3. Klasifikacija premaza	47
4.3.1. Fizičko sušenje	48
4.3.2. Kemijsko sušenje	50
4.3.2.1. Oksidacijsko sušenje	50
4.3.2.2. Dvokomponentno sušenje	50
4.3.2.3. Druge polimerizirajuće reakcije	51
4.4. Osnovni koncept zaštite premazima	51
4.4.1. Zaštitni učinak premaza	51
4.4.2. Sustav premaza	53
4.4.3. Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza	55
4.4.3.1. Učinak barijere	55
4.4.3.2. Učinak inhibitora	56
4.4.3.3. Galvanski učinak	58
4.4.4. Pigment volumna koncentracija	60
4.5. Priprema površine	61
4.5.1. Odmašćivanje	61
4.5.2. Ručno mehaničko čišćenje	62
4.5.3. Strojno mehaničko čišćenje	63

4.5.4. Čišćenje vodenim mlazom	64
4.5.5. Čišćenje mlazom abraziva	64
4.5.6. Kemijsko čišćenje	72
4.5.7. Plameno čišćenje	73
4.6. Priprema boje	73
4.6.1. Miješanje boje	74
4.6.2. Razrjeđenje boje	75
4.7. Nanošenje premaza	76
4.7.1. Bojenje četkama	76
4.7.2. Nanošenje boje lopaticama	77
4.7.3. Bojenje valjcima	77
4.7.4. Prskanje boje	77
4.7.4.1. Značajke tehnike prskanja boje	79
4.7.5. Bojenje uranjanjem i prelijevanjem	80
4.7.6. Nanošenje boje elektroforezom	81
4.8. Odabir sustava premaza	81
4.8.1. Korozivnost okoliša	82
4.8.2. Zaštita premazima konstrukcija izloženih atmosferskim uvjetima	83
4.8.3. Zaštita premazima konstrukcija u tlu i vodi	84
4.9. Specijalne boje	87
4.9.1. Radionički temeljni premazi – shopprimeri	87
4.9.2. Antivegetativni premazi	90
4.9.2.1. Biocidni antivegetativni premazi	91
4.9.2.2. Neobraštajući premazi – <i>Foul Release Coatings, FRC</i>	92
4.9.3. Protuklizne boje	92
4.9.4. Protupožarne boje	93
4.9.4.1. Princip djelovanja protupožarnih ekspandirajućih boja	93
5. Vodorazrjedivi premazi	95
5.1. Povijesni razvoj vodorazrjedivih premaza	96
5.2. Osnovna svojstva vodorazrjedivih premaza	97
5.3. Vrste vodorazrjedivih premaza	100
5.3.1. Vodotopive smole	101
5.3.2. Vodene disperzije	103

5.3.3. Vodene emulzije	106
5.4. Sušenje vodenih premaza	108
5.5. Usporedba s ostalim premazima	110
5.5.1. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza	111
5.5.2. Vodorazrjedivi premazi s aspekta zdravlja i sigurnosti	112
5.5.3. Važnije smjernice kod nanošenja vodorazrjedivih premaza	113
5.5.4. Zbrinjavanje otpadnih vodorazrjedivih premaza	113
5.5.5. Skladištenje	114
5.6. Područje primjene vodorazrjedivih premaza	115
6. Pregled metoda ispitivanja premaza u eksperimentalnom radu	117
6.1. Određivanje debljine premaza	117
6.1.1. Mjerenje debljine mokrog filma premaza	117
6.1.2. Mjerenje debljine suhog filma premaza	118
6.2. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza	118
6.2.1. Ispitivanje prionjivosti premaza – "Cross-cut" test	118
6.2.2. Ispitivanje tvrdoće premaza	120
6.2.3. Ispitivanje otpornosti premaza na udar	120
6.2.4. Ispitivanje elastičnosti premaza	121
6.2.5. Ispitivanja sjaja premaza	121
6.3. Ubrzana korozijska ispitivanja u komorama	121
6.3.1. Ispitivanja u slanoj komori	121
6.3.2. Ispitivanja u vlažnoj komori	122
6.3.3. Ispitivanja u QUV komori	122
6.4. Ispitivanje uranjanjem	122
6.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja	123
6.5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC - tehnike)	123
6.5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga	125
6.5.1.2. Tafelova ekstrapolacija	126
6.5.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC - tehnike)	127
6.5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	127
6.5.2.2. Prikaz elektrokemijskih reakcija pomoću ekvivalentnih električnih krugova	130
6.5.2.3. Grafički impedancijski prikazi	132
6.5.2.4. Električni ekvivalentni krug za EIS ispitivanja premaza	134

7. Eksperimentalni rad	136
7.1. Priprema površine	139
7.2. Nanošenje premaza	142
7.2.1. Nanošenje temeljnog premaza V1T	143
7.2.2. Nanošenje međusloja V1M	146
7.2.3. Nanošenje završnog premaza V1Z	146
7.2.4. Nanošenje temeljnog vodorazrjedivog premaza V2T	148
7.2.5. Nanošenje međusloja V2M	151
7.2.6. Nanošenje završnog premaza V2Z	151
7.2.7. Nanošenje temeljnog premaza OT	153
7.2.8. Nanošenje međusloja OM	156
7.2.9. Nanošenje završnog premaza OZ	157
7.3. Utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma	159
7.3.1. Mjerenje tvrdoće po Konigu	160
7.3.1.1. Otvrđnjavanje premaza V1T	160
7.3.1.2. Otvrđnjavanje premaza V1Z	161
7.3.1.3. Otvrđnjavanje premaza V2T	162
7.3.1.4. Otvrđnjavanje premaza V2Z	163
7.3.1.5. Otvrđnjavanje premaza OT	163
7.3.1.6. Otvrđnjavanje premaza OZ	164
7.4. Određivanje stupnja sušenja premaza instrumentom „drying recorder“	165
7.5. Određivanje fizikalnih svojstva premaza	168
7.5.1. Temeljni vodorazrjedivi premaz V1T	168
7.5.2. Temeljni vodorazrjedivi premaz V2T	170
7.5.3. Temeljni premaz na bazi otapala OT	171
7.5.4. Fizikalna svojstva sustava premaza	172
7.6. SEM ispitivanja	174
7.7. Elektrokemijska DC ispitivanja	182
7.7.1. DC ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini	183
7.7.1.1. Premaz V1T	184
7.7.1.2. Premaz V2T	185
7.7.1.3. Premaz OT	186
7.7.2. DC ispitivanja premaza u debelom sloju	187

7.7.3. DC ispitivanja sustava premaza	189
7.8. Mjerenje elektrokemijske impedancije	191
7.8.1. Premaz V1T	193
7.8.2. Premaz V2T	194
7.8.3. Premaz OT	195
7.9. QUV ispitivanja	196
7.10. Ispitivanje u slanoj komori	203
7.10.1. Ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini	204
7.10.2. Ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju	212
7.10.3. Ispitivanja sustava premaza u slanoj komori	216
7.11. Ispitivanja u vlažnoj komori	220
7.11.1. Premazi nanesenih u nominalnoj debljini	220
7.11.2. Premazi nanesenih u debelom sloju	224
7.11.3. Ispitivanja sustava premaza u vlažnoj komori	227
7.12. Ispitivanja učinkovitosti zaštite premaznog sustava naizmjeničnim uranjanjem	231
7.13. Ispitivanje prionjivosti premaza	235
8. Analiza rezultata i rasprava	241
8.1. Utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma	241
8.1.1. Periodičko mjerenje tvrdoće premaza	241
8.1.2. Fizikalna svojstva premaza	244
8.1.3. Korozijska svojstva premaza	245
8.1.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja	247
8.1.5. Rezultati EIS ispitivanja	248
8.1.6. Postojanost premaza na djelovanje UV svjetla	248
8.2. Utjecaj prevelike debljine premaza na pojavu grešaka u filmu boje	249
8.2.1. Fizikalna svojstva premaza	249
8.2.2. Korozijska svojstva premaza	250
8.2.3. Granične vrijednosti debljine filma	251
8.2.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja	251
8.3. Učinkovitost zaštite vodorazrjedivim premazima	252
8.3.1. Početna fizikalna svojstva sustava premaza	252
8.3.2. Korozijska ispitivanja u komorama	253
8.3.3. Korozijsko ispitivanje naizmjeničnim uranjanjem	254

8.3.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja	254
8.3.5. Postojanost na UV zrake	255
9. Zaključak	256
10. Literatura	260
Životopis	266
Biography	267

Predgovor

Svi konstrukcijski materijali podložni su nenamjernim štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Te promjene zahvaćaju konstrukcijske materijale od trenutka njihova dobivanja pa sve do otpreme na otpad ili na recikliranje. Mnoge od tih pojava i procesa zbivaju se pri dodiru konstrukcijskog materijala s nekim fluidnim medijem (okolinom), tj. s plinom ili kapljevnom. Najrašireniji je štetni proces ove vrste **korozija** koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar, pri čemu se najčešće nepoželjno mijenja i sastav medija. Korozija, dakle, izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstrukcijskog materijala i medija. Oštećivanje konstrukcijskih materijala nastoji se usporiti ili spriječiti postupcima zaštite materijala, a koji se obično nazivaju **površinskom zaštitom** jer štetne pojave i procesi većinom počinju na površini materijala. Nanošenje prevlaka na površinu proizvoda najraširenija je metoda zaštite od korozije i drugih vrsta oštećivanja materijala, pri čemu je čak $\frac{3}{4}$ metalnih konstrukcija zaštićeno organskim prevlakama koje kompaktnima čini organska tvar tvorbom opne. Nazivaju se još premazima, i predmet su istraživanja ove doktorske disertacije.

Pravilno projektirana i izvedena zaštita od korozije premazima je nerijetko od presudne važnosti za radni vijek konstrukcije, zbog čega se od zaštitnih premaza zahtjeva dugotrajnost i pouzdanost. Pritom valja osigurati dovoljnu postojanost same prevlake, njenu homogenost i prionjivost. Pored učinkovitosti zaštite od korozije, pred suvremene se premaze postavljaju i sve stroži zahtjevi za smanjenjem šetnog utjecaja na okoliš. Prva smanjenja štetnosti premaza počela su zabranom upotrebe toksičnih i kancerogenih pigmenata, a danas su to strogi uvjeti ograničavanja emisije hlapivih organskih spojeva u okoliš. Prednostima kao što su smanjena emisija hlapivih organskih spojeva u okoliš, manja otrovnost i zapaljivost, sigurniji i zdraviji rad te manji troškovi zbrinjavanja opasnog otpada, **vodorazrjedivi premazi** se danas nameću kao ekološki prihvatljivo rješenje za zaštitu od korozije. Njihov je razvoj zadnjih godina posebno intenziviran kako bi se dobio proizvod koji neće odstupati od sadašnje tehnologije zaštite premazima, a sama upotreba će biti neškodljiva za radnu okolinu. Ipak, primjena vodorazrjedivih premaza nije u potpunosti saživila, a što se u velikoj mjeri može pripisati nedovoljnom poznavanju njihovih zaštitnih svojstva. Istraživanja u ovom radu doprinijeti će potrebnim saznanjima za širu primjenu vodorazrjedivih premaza za dugotrajnu zaštitu od korozije, a istovremeno i smanjenju štetnih utjecaja na okoliš.

Sažetak

U današnje vrijeme korozijsko djelovanje je jedan od ključnih faktora u ekonomskom, sigurnosnom i ekološkom aspektu, čime je poraslo zanimanje za ovu problematiku i moguća rješenja smanjenja korozijskog djelovanja primjenom neke od metoda površinske zaštite. Negativna strana je ta što se postupci površinske zaštite provode primjenom tvari koje su nerijetko štetne za čovjeka i okoliš. Suvremena rješenja su ekološki prihvatljivi vodorazrjedivi premazi za zaštitu od korozije. Njihov razvoj i sve veća primjena posebno su intenzivirani zbog zakonskih odredbi koje ograničavaju emisiju hlapivih organskih otapala u okoliš. Ipak, šira primjena je još uvijek izostala, a prvenstveno zbog, u prošlosti slabijih, a danas nedovoljno poznatih zaštitnih karakteristika.

Za uvođenje i širu primjenu vodorazrjedivih premaza ključno je što bolje poznavanje njihovih zaštitnih svojstava i ograničenja u primjeni, čime bi se osigurala zaštita od korozije bez pojave grešaka. U cilju proširenja dosadašnjih saznanja, u doktorskom radu su istražena svojstva i ponašanje vodorazrjedivih premaza kod različitih temperatura sušenja, kod nanošenja u debelom sloju te je posebno istražena učinkovitost zaštite vodorazrjedivim sustavima premaza. Kako bi se rezultati istraživanja vodorazrjedivih premaza lakše interpretirali, istraživanja su usporedno provedena i na premazima na bazi otapala koji se danas uspješno primjenjuju za zaštitu od korozije.

Za istraživanja su korištene znanstvene polarizacijske elektrokemijske metode, ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom te ubrzana korozijska ispitivanja u komorama. Učinkovitost sustava premaza na djelovanje primorske atmosfere u uvjetima cikličkog močenja površine je ispitana naizmjeničnim uranjanjem. Sušenje premaza je istraženo periodičkim praćenjem tvrdoće i drugih fizikalnih svojstva premaza te mjerenjem vremena sušenja uređajem „drying recorder“. Svojstva sloja kod različitih temperatura sušenja te nanošenja u debelom sloju su promatrana na pretražnom elektronskom mikroskopu.

Nakon izučavanja literature, završetka svih predviđenih ispitivanja, te analize rezultata i rasprave dat je zaključak istraživanja. Rezultati istraživanja predstavljaju doprinos u poznavanju zaštitnih svojstva i mehanizma otvrdnjavanja vodorazrjedivih premaza kod različitih uvjeta sušenja te se mogu izravno primijeniti kao smjernice za pravilnu uporabu vodorazrjedivih premaza, a kako bi se ostvarila potrebna kvaliteta zaštite od korozije uz smanjenje štetnog utjecaja na radnu okolinu.

Summary

Nowadays, the corrosion effect is one of the key factors from an economic, safety and ecological point of view, what has resulted in a growing interest in these issues and possible solutions for reducing the corrosion damage by applying an appropriate corrosion protection method. The negative side to it is that these protection processes are conducted by agents which are, in most cases, harmful for people and the environment. Modern solutions are environmentally friendly waterborne coatings for corrosion protection. The use and development of waterborne coatings have grown considerably due to regulations which limit the emission of volatile organic compounds in the air. Nevertheless, their wider application is still absent primarily due to their protection properties, which were much poorer in the past and are still insufficiently known today.

To implement and widely apply waterborne coatings, it is crucial to thoroughly understand their protection properties and limits to their application in order to ensure a corrosion protection without failures. With the aim of contributing to our present knowledge, this PhD thesis examines the properties and behavior of waterborne coatings at different drying temperatures and thick film application, and it especially examines the protection efficiency of waterborne coatings systems. In order to interpret the research results involving waterborne coatings more easily, tests have been simultaneously carried out on solvent borne coatings which are successfully used today for corrosion protection.

In this research, electrochemical polarization methods, electrochemical impedance spectroscopy and accelerated corrosion tests in chambers have been used. The protection properties of the coating system in terms of exposure to marine environment under conditions of cyclic surface immersion have been examined by alternate immersion. The drying of the coatings was examined by periodical monitoring of hardness along with other physical properties of coatings, while the drying time has been measured by a drying recorder device. The properties of the layer at different drying temperatures and thick film application were observed using a scanning electronic microscope.

After an in-depth study of the bibliography, the performance of the foreseen tests, the analysis of results and discussion, the research conclusion has been compiled. The research findings represent a contribution to our understanding of protection properties and hardening mechanisms of waterborne coatings under different drying conditions and might be directly applied as guidelines for proper use of waterborne coatings, with the aim of achieving the needed corrosion protection quality along with reducing the negative impact on the environment.

Ključne riječi

Zaštita od korozije, vodorazrjedivi premazi, učinkovitost zaštite, hlapivi organski spoj, temperatura sušenja, nanošenje u debelom sloju

Key words

Corrosion protection, waterborne coatings, protection properties, volatile organic compound, drying temperature, thick film application

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
j_{kor}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
E_{kor}	V	Korozijski potencijal
E_{ok}	V	Potencijal otvorenog strujnog kruga
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
RV	%	Relativna vlažnost
$ \Delta m $	g	Gubitak mase konstrukcijskog materijala
S	m ²	Ploština (veličina površine) koja se troši
t	d (dan)	Vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima
\bar{h}	mm	Dubina prodiranja
ρ	kg/m ³	Gustoća materijala
ΔV	m ³	Gubitak volumena konstrukcijskog materijala
\bar{v}_p	mm/god	Prosječna brzina prodiranja korozije
PVK	%	Pigmentna volumna koncentracija
KPK	%	Kritična pigmentna volumna koncentracija
DSF	μm	Debljina suhog filma
DMF	μm	Debljina mokrog filma
DSF_{sred}	μm	Srednja vrijednost debljine prevlake
DSF_{max}	μm	Maksimalna vrijednost debljine prevlake
DSF_{min}	μm	Minimalna vrijednost debljine prevlake
HOS	g/l	Hlapivi organski spoj
VOC	g/l	Volatile Organic Compound
TSR	m ² /l	Teoretska izdašnost premaza
j	A/m ²	Gustoća struje
j_0	A/m ²	Gustoća struje izmjene
η	mV	Prenapon
z	-	Broj elektrona
F	9,648·10 ⁴ C/mol	Faradayeva konstanta

Oznaka	Jedinica	Opis
R	8,314 J/Kmol	Opća plinska konstanta
T	K	Termodinamička temperatura
α	-	Koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)
$I(t)$	A	Trenutačna struja
A	V	Maksimalna amplituda
ΔE	V	Amplituda sinusoidalnog vala
ω	rad/s	Frekvencija
f	Hz	Frekvencija
φ		Fazni kut
I'	A	Realna komponenta strujnog vala
I''	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
I_{uk}	A	Ukupna struja
Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z_{uk}	Ωm^2	Ukupna impedancija
C_{dl}	F	Kapacitet dvosloja
R_{el}, R_{Ω}, R_I	Ω	Otpor elektrolita
R_{ct}, R_p	Ω	Otpor prijenosu naboja (polarizacijski otpor)
R_{pora}	Ω	Otpor pora
C_{sloja}	F	Kapacitet sloja
R_z	μm	Parametar hrapavosti, aritmetička sredina 10 neravnina
R_a	μm	Parametar hrapavosti, odstupanje profila
T_s	$^{\circ}C$	Temperatura sušenja
b_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_c	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
$CPE-T$	-	Koeficijent svojstva kapacitivnog sloja
$CPE-P$	F	Kapacitet premaza

Popis kratica

RV	Relativna vlažnost
HOS	Hlapivi organski spoj
VOC	Volatile organic compound
BDP	Bruto društveni proizvod
UMIST	University of Manchester Institute of Science and Technology
VCI	Volatile corrosion inhibitor
UV	Ultraviolet light
GVE	Granične vrijednosti emisija
PUR	Poliuretan
LPWC	Low pressure water cleaning
HPWC	High pressure water cleaning
HPWJ	High pressure water jetting
UHPWJ	Ultra-high pressure water jetting
2K	Dvokomponentni
PVB	Polivinil butiral
AF	Antifouling
CDP	Controlled depletion polymer,
CLP	Contact leaching antifouling
SPC	Selfpolishing copolymer
TBT	Tributyltin
FRC	Foul Release Coatings
VRP	Vodorazrjediivi premaz
BBO	Boja na bazi otapala
DMEA	Dimetiletanolamin
TEA	Trietilamin
AMP	Aminometilpropanol
MFFT	Minimal film formation temperature
DC	Direct current
AC	Alternating current
ZKE	Zasićena kalomel elektroda
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
SEM	Scanning electronic microscope

Popis slika

Slika 1.	Prikaz metodologije istraživanja	5
Slika 2.	Plan pripreme uzoraka za ispitivanja	6
Slika 3.	Brodolom tankera Erike [17]	10
Slika 4.	Primjeri pojava oblika korozijskih oštećenja	13
Slika 5.	Odabir lokacije postrojenja kao jedna od konstrukcijsko tehnoloških mjera [25]	17
Slika 6.	Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [25]	18
Slika 7.	Utjecaj konstrukcijsko tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [25]	19
Slika 8.	Vijčani spoj različitih metala s izolacijskim umecima [11]	19
Slika 9.	Pourbaixov dijagram za željezo [27]	22
Slika 10.	Protektorska zaštita [29]	23
Slika 11.	Katodna zaštita narinutom strujom [29]	24
Slika 12.	Položaj sustava katodne zaštite narinutom strujom u brodskom trupu [18]	25
Slika 13.	Katodna zaštita broda žrtvovanim anodama	26
Slika 14.	Privremena katodna zaštita visećim anodama, Brodogradilište 3. Maj	26
Slika 15.	Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [35]	29
Slika 16.	Primjeri primjene inhibitora korozije [35, 36]	29
Slika 17.	Prve boje u čovjekovoj službi [37]	32
Slika 18.	Komponente premaza	35
Slika 19.	Podjela premaza prema načinu sušenja	47
Slika 20.	Formiranje filma kod boja na bazi otapala [40]	48
Slika 21.	Formiranje filma kod boja na bazi vode [40]	49
Slika 22.	Formiranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju, reakcija s kisikom [40]	50
Slika 23.	Formiranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju [40]	51
Slika 24.	Poroznost premaza	52
Slika 25.	Izbjegavanje prodorne poroznosti 3-slojnim premazom	53
Slika 26.	5-slojni nepropustan sustav premaza	53
Slika 27.	Učinak barijere	56
Slika 28.	Učinak nepropusnih listićavih pigmenata u premazu	56

Slika 29.	Efekt inhibitora	57
Slika 30.	Galvanski efekt zaštite premazima	59
Slika 31.	Utjecaj promjene PVK na svojstva filma [41]	60
Slika 32.	Postupci ručnog mehaničkog čišćenja površine	63
Slika 33.	Utjecaj oblika abraziva na profil hrapavosti [49]	65
Slika 34.	Oprema za suhi pneumatski postupak čišćenja mlazom abraziva [41]	66
Slika 35.	Oprema za pneumatsko čišćenje mlazom abraziva s uklanjanjem prašine [41]	67
Slika 36.	Centrifugalni suhi postupak abrazivnog čišćenja [14, 41]	68
Slika 37.	Sačmarilica «Schlick»	69
Slika 38.	Stanja površine prije pripreme: A, B, C, D [51]	70
Slika 39.	Stanja površine nakon pripreme [51]	70
Slika 40.	Priprema boje	75
Slika 41.	<i>Stripe coating</i> zavora u spremniku tereta, <i>Chemical tanker</i> , Brodogradilište Uljanik	77
Slika 42.	Primjena zračnog prskanja	78
Slika 43.	Bezračni postupak nanošenja boje na vanjsku oplatu brodova za prijevoz automobila	79
Slika 44.	Smjernice za pravilan rad [41]	80
Slika 45.	Radionica za privremenu radioničku zaštitu, Brodogradilište Uljanik	87
Slika 46.	Dokiranje remorkera Smjeli, NCP Remontno brodogradilište Šibenik	90
Slika 47.	Stvaranje izolacijske pjene kod izlaganja vatri [41]	94
Slika 48.	Reološka svojstava premaza na bazi otapala i vodorazrjedivih premaza [69]	100
Slika 49.	Anionska stabilizacija vodotopivih smola [69]	102
Slika 50.	Neutralizacija kationskog polimera (oligopolimer) organskom kiselinom [69]	102
Slika 51.	Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [5, 25]	104
Slika 52.	Stabilizacija ne-ionskih emulzija [6]	107
Slika 53.	Prikaz utjecaja izbora koalescenata na mehanička svojstva premaza [69]	109
Slika 54.	Elementni trafokotla zaštićeni 3-slojnim vodorazrjedivim akrilnim sustavom premaza, Tvrtka Ferokotao d.d. [74]	116
Slika 55.	Mjerenje debljine filma premaza	118

Slika 56.	Postupak ispitivanja prionjivosti prevlaka	119
Slika 57.	Prikaz korozijskih ispitivanja u komorama, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB	122
Slika 58.	Ispitivanje premaza naizmjeničnim uranjanjem, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB	123
Slika 59.	Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [78]	124
Slika 60.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}	125
Slika 61.	Princip Tafelove ekstrapolacije [12]	127
Slika 62.	Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [12]	128
Slika 63.	Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama [12]	129
Slika 64.	Randlesov krug - električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [80]	131
Slika 65.	Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [81]	132
Slika 66.	Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [81]	133
Slika 67.	Ekvivalentni krug korozijskog sustava u prisutnosti poroznog sloja na površini elektrode [80]	134
Slika 68.	Prikaz korozijskog sustava u prisutnosti poroznog sloja na površini elektrode [80]	134
Slika 69.	Nyquistov dijagram za porozni premaz [81]	135
Slika 70.	Bodeov dijagram za porozni premaz [81]	135
Slika 71.	Uzorci nakon pripreme površine pjeskarenjem	140
Slika 72.	Određivanje hrapavosti površine na uređaju <i>Perthometer S8P</i>	140
Slika 73.	Rezultat mjerenja hrapavosti	141
Slika 74.	Priprema površine prije nanošenja premaza	141
Slika 75.	Uređaj za bezračno prskanje GRACO	142
Slika 76.	Priprema boje za bezračno prskanje	143
Slika 77.	Uvjeti i postupak prskanja premaza V1T	144
Slika 78.	Priprema uzoraka za praćenje tvrdoće i stupnja sušenja	144
Slika 79.	Postupak nanošenja premaza V1T za određivanja sga premaza	145
Slika 80.	Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1T	145
Slika 81.	Bezračno prskanje međusloja V1M	146
Slika 82.	Bezračno nanošenje završnog sloja V1Z	147
Slika 83.	Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1Z	148

Slika 84.	Priprema 2K boje za nanošenje	149
Slika 85.	Bezračno nanošene boje na čelične uzorke	149
Slika 86.	Priprema uzoraka za praćenje otvrdnjavanja premaza V2T	150
Slika 87.	Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1Z	150
Slika 88.	Bezračno prskanje međusloja V2M	151
Slika 89.	Nanošenje završnog akrilnog premaza V2Z1	152
Slika 90.	Određivanje saga premaza V2Z	152
Slika 91.	Priprema boje OT za nanošenje	154
Slika 92.	Bezračno prskanje OT temeljnog premaza	154
Slika 93.	Priprema uzoraka za istraživanja svojstva sušenja premaza	155
Slika 94.	Nanošenje premaza OT na ploču od dekapiranog lima za određivanje saga boje	155
Slika 95.	2K epoksi temeljni premaz na bazi otapala zamiješan s standardnim otvrdnjivačem	156
Slika 96.	Bezračno prskanje međuslojnog epoksidnog premaza na bazi otapala	157
Slika 97.	Bezračno nanošenje premaza OZ	158
Slika 98.	Određivanje saga premaza OZ	158
Slika 99.	Prikaz kontroliranog sušenja uzoraka	159
Slika 100.	Mjerenje tvrdoće premaza po Konigu	160
Slika 101.	Otvrdnjavanje premaza V1T	161
Slika 102.	Otvrdnjavanje premaza V1Z	162
Slika 103.	Otvrdnjavanje premaza V2T	162
Slika 104.	Otvrdnjavanje premaza V2Z	163
Slika 105.	Otvrdnjavanje premaza OT	164
Slika 106.	Otvrdnjavanje premaza OZ	164
Slika 107.	Shematski prikaz mjerenja sušenja u 4 stupnja	165
Slika 108.	Određivanje stupnja sušenja uređajem „Drying Recorder“	166
Slika 109.	Rezultati mjerenja stupnja sušenja premaza	167
Slika 110.	Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja	168
Slika 111.	Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja	170
Slika 112.	Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja	171
Slika 113.	Ispitivanje fizikalnih svojstva premaznih sustava 7 dana nakon nanošenja	173
Slika 114.	Pretražni elektronski mikroskop	174

Slika 115.	Uzorci s debeloslojnom prevlakom pripremljeni za SEM analizu	175
Slika 116.	Uzorci pripremljeni za SEM analizu	175
Slika 117.	SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 5 °C	176
Slika 118.	SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 23 °C	177
Slika 119.	SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 35 °C	178
Slika 120.	SEM prikaz temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju	180
Slika 121.	Elektrokemijska DC korozijska ispitivanja	182
Slika 122.	Prikaz uzoraka za DC ispitivanja	184
Slika 123.	DC ispitivanja premaza V1T u 3,5%-tnoj otopini NaCl	185
Slika 124.	DC ispitivanja premaza V2T u 3,5%-tnoj otopini NaCl	186
Slika 125.	DC ispitivanja premaza OT u 3,5%-tnoj otopini NaCl	187
Slika 126.	Prikaz uzoraka za DC ispitivanja	188
Slika 127.	DC ispitivanja premaza u debelom sloju u 3,5%-tnoj otopini NaCl	188
Slika 128.	DC ispitivanja sustava premaza u 3,5%-tnoj otopini NaCl	190
Slika 129.	Oprema za EIS ispitivanja	191
Slika 130.	Prikaz uzoraka prije i nakon EIS ispitivanja	192
Slika 131.	Električni modeli	192
Slika 132.	AC ispitivanja premaza V1T u 3,5%-tnoj otopini NaCl	193
Slika 133.	AC ispitivanja premaza V2T u 3,5%-tnoj otopini NaCl	194
Slika 134.	AC ispitivanja premaza OT u 3,5%-tnoj otopini NaCl	195
Slika 135.	Ispitivanje u QUV komori	196
Slika 136.	Ispitivanja svojstva premaza	197
Slika 137.	CIE LAB sustav boja [87]	198
Slika 138.	Mjerenje sjaja premaza Byk Gardner sjajometrom	200
Slika 139.	Slana komora u laboratoriju tvrtke Chromos boje i lakovi d.d.	203
Slika 140.	Vlažna komora u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB, Zagreb	220
Slika 141.	Korozijsko ispitivanje uzoraka naizmjeničnim uranjanjem	231
Slika 142.	Ispitivanje prionjivosti urezivanjem mrežice	235
Slika 143.	Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 5 °C	242
Slika 144.	Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 23 °C	242
Slika 145.	Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 35 °C	243
Slika 146.	Fizikalna svojstva temeljnih premaza nakon 24 sata sušenja	244
Slika 147.	Fizikalna svojstva temeljnih premaza nakon 7 dana sušenja	245

Slika 148.	Temeljni premazi sušeni pri temperaturama 5, 23 i 35 °C	247
Slika 149.	Promjene u sjaju temeljnih epoksidnih premaza	249
Slika 150.	Fizikalna svojstva temeljnih premaza u debelom sloju nakon 7 dana sušenja	250
Slika 151.	DC ispitivanja premaza u debelom sloju nakon 500 h u 3,5%-tnoj otopini NaCl	252
Slika 152.	Fizikalna svojstva premaznih sustava nakon 7 dana sušenja	253
Slika 153.	DC ispitivanja sustava premaza nakon 500 h u 3,5%-tnoj otopini NaCl	254
Slika 154.	Promjene u sjaju sustava premaza	255

Popis tablica

Tablica 1.	Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije [11]	8
Tablica 2.	Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [26]	20
Tablica 3.	Svojstva protektora za katodnu zaštitu [28]	23
Tablica 4.	Razvoj boje kroz povijest [14]	33
Tablica 5.	Razvoj premaza kroz 20. stoljeće [5]	34
Tablica 6.	Kemijska i fizikalna svojstva veziva premaza [38]	39
Tablica 7.	Fizikalna svojstva učestalih otapala u bojama i lakovima [5, 41]	40
Tablica 8.	GVE hlapivih organskih spojeva kod procesa premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima [42]	42
Tablica 9.	Svojstva značajnijih pigmenata [12]	43
Tablica 10.	Vrste čišćenja vodenim mlazom prema standardu NACE No. 5/SSPC-SP 12 [48]	64
Tablica 11.	Opisni prikaz stupnjeva pripreme površine mlazom abraziva [51]	71
Tablica 12.	Brzine čišćenja mlazom abraziva ovisno o početnom stanju površine [41]	71
Tablica 13.	Produktivnost različitih postupaka nanošenja boje [14]	76
Tablica 14.	Kategorija korozivnosti i primjeri okruženja [53]	83
Tablica 15.	Sustavi premaza za niskougljični čelik za korozivnost okoliša C2-C5 [53]	84
Tablica 16.	Kategorije vode i tla [53]	85
Tablica 17.	Sustavi premaza za niskougljični čelik za kategorije okoline Im1, Im2, Im3 [53]	86
Tablica 18.	Vrste shopprimera [54]	89
Tablica 19.	Trend u industriji premaza u Europskoj uniji [64]	96
Tablica 20.	Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [64]	98
Tablica 21.	Svojstva premaza na bazi vode	101
Tablica 22.	Ovisnost udjela dodatka emulgatora o kemijskoj strukturi [6]	107
Tablica 23.	Usporedba različitih vrsta premaza [69]	110
Tablica 24.	Usporedba vremena sušenja VRP i BBO za nanošenje pokrivnog sloja [8]	112

Tablica 25.	Usporedne cijene zaštite, Slovenski proizvođač boje, lipanj 2010. god.	112
Tablica 26.	Razmak između ureza kod ispitivanja prionjivosti premaza [75]	119
Tablica 27.	Ocjenjivanje prionjivosti premaza [76]	120
Tablica 28.	Uvjeti ispitivanja u slanoj komori [77]	121
Tablica 29.	Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog kruga	130
Tablica 30.	Oznake ispitivanih premaza i područje istraživanja	136
Tablica 31.	Plan istraživanja utjecaja promjene temperature sušenja na svojstva filma	137
Tablica 32.	Plan istraživanja prevelike debljine premaza na pojavu pogrešaka u filmu boje	138
Tablica 33.	Plan istraživanja učinkovitosti zaštite vodorazrjedivih premaza	139
Tablica 34.	Kemijski sastav čelika [84]	139
Tablica 35.	Postupci nanošenja premaza	142
Tablica 36.	Temeljni vodorazrjedivi premaz oznake V1T	143
Tablica 37.	Završni vodorazrjedivi premaz oznake V1Z	147
Tablica 38.	Temeljni vodorazrjedivi premaz oznake V2T	148
Tablica 39.	Završni vodorazrjedivi premazi oznake V2Z	151
Tablica 40.	Temeljni vodorazrjedivi premaz oznake OT	153
Tablica 41.	Završni vodorazrjedivi premaz oznake OZ	157
Tablica 42.	Klimatski uvjeti sušenja premaza	160
Tablica 43.	Rezultati sušenja temeljnih premaza	166
Tablica 44.	Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjedivog temeljnog premaza V1T	169
Tablica 45.	Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjedivog temeljnog premaza V2T	170
Tablica 46.	Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjedivog temeljnog premaza OT	171
Tablica 47.	Fizikalna svojstva premaznih sustava 7 dana nakon nanošenja	172
Tablica 48.	Izmjerene debljine premaza	179
Tablica 49.	Rezultati DC ispitivanja za nezaštićeni uzorak	183
Tablica 50.	Rezultati DC ispitivanja za premaz V1T	185
Tablica 51.	Rezultati DC ispitivanja za premaz V2T	186
Tablica 52.	Rezultati DC ispitivanja za premaz OT	187
Tablica 53.	Rezultati elektrokemijskih ispitivanja temeljnih premaza u debelom sloju	188
Tablica 54.	Sustavi premaza prije i nakon DC ispitivanja	189

Tablica 55.	Rezultati elektrokemijskih ispitivanja sustava premaza	190
Tablica 56.	EIS ispitivanja premaza V1T	193
Tablica 57.	EIS ispitivanja premaza V2T	194
Tablica 58.	EIS ispitivanja premaza OT	195
Tablica 59.	Parametri QUV ispitivanja	196
Tablica 60.	Parametri zračenja UV lampi	196
Tablica 61.	Izmjerene debljine prevlaka	197
Tablica 62.	Karakteristike ispitivanih premaza u CIE LAB sustavu	198
Tablica 63.	Prikaz temeljnih epoksidnih premaza prije i nakon QUV ispitivanja	199
Tablica 64.	Izmjerene vrijednosti sjaja temeljnih premaza	200
Tablica 65.	Ocjena premaza nakon 1000 h izlaganja QUV komori	200
Tablica 66.	Prikaz sustava premaza prije i nakon QUV ispitivanja	201
Tablica 67.	Izmjerene vrijednosti sjaja sustava premaza	202
Tablica 68.	Ocjena premaza nakon 1000 h ispitivanja u QUV komori	202
Tablica 69.	Uvjeti ispitivanja u slanoj komori	203
Tablica 70.	Plan ispitivanja u slanoj komori	204
Tablica 71.	Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja	204
Tablica 72.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C (s urezom)	205
Tablica 73.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C	206
Tablica 74.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C (s urezom)	207
Tablica 75.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C	208
Tablica 76.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C (s urezom)	209
Tablica 77.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C	210
Tablica 78.	Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori	211
Tablica 79.	Ocjena korozijske postojanosti premaza S UREZOM nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori	212
Tablica 80.	Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja	212
Tablica 81.	Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C (s urezom)	213
Tablica 82.	Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C	214
Tablica 83.	Ocjena korozijske postojanosti premaza u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori	215

Tablica 84.	Ocjena korozijske postojanosti premaza s UREZOM u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori	215
Tablica 85.	Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza	216
Tablica 86.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom	217
Tablica 87.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)	218
Tablica 88.	Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 720 sati ispitivanja u slanoj komori	219
Tablica 89.	Ocjena korozijske postojanosti premaza s UREZOM nakon 720 sati ispitivanja u slanoj komori	219
Tablica 90.	Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja	220
Tablica 91.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C	221
Tablica 92.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C	222
Tablica 93.	Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C	223
Tablica 94.	Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori	224
Tablica 95.	Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja	224
Tablica 96.	Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C	225
Tablica 97.	Ocjena korozijske postojanosti premaza u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori	226
Tablica 98.	Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza	227
Tablica 99.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom	228
Tablica 100.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)	229
Tablica 101.	Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori	230
Tablica 102.	Ocjena korozijske postojanosti sustava premaza s UREZOM nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori	230
Tablica 103.	Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza	231
Tablica 104.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom	232
Tablica 105.	Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)	233
Tablica 106.	Ocjena korozijske postojanosti sustava premaza nakon 1000h ispitivanja uranjanjem	234
Tablica 107.	Rezultati prionjivosti temeljnih premaza prije korozijskih ispitivanja	236

Tablica 108.	Rezultati prionjivosti temeljnih premaza nakon 500 h ispitivanja u vlažnoj komori	237
Tablica 109.	Rezultati prionjivosti temeljnih premaza nakon 500h ispitivanja u slanoj komori	238
Tablica 110.	Rezultati prionjivosti temeljnih premaza u debelom sloju prije i nakon ispitivanja	239
Tablica 111.	Rezultati prionjivosti sustava premaza prije i nakon ispitivanja	240
Tablica 112.	Analiza ispitivanja temeljnih premaza u slanoj i vlažnoj komori	245
Tablica 113.	Analiza ispitivanja temeljnih premaza u debelom sloju u slanoj i vlažnoj komori	250
Tablica 114.	Ispitane granične vrijednosti debljine filma temeljnih premaza	251
Tablica 115.	Ocjena primjenjivosti pojedinog ispitanog sustava premaza	253

1. Uvod

Vodorazrjedivi premazi bilježe sve veći tehnološki razvoj unatrag 20 godina, pri čemu je u zadnjih 5 godina njihov razvoj uvelike intenziviran. Tomu je pridonijelo donošenje legislative kojom se propisuje smanjenje upotrebe hlapivih organskih spojeva (HOS) kao zagađivača atmosfere, što je primoralo proizvođače na značajne promjene u formulacijama zaštitnih premaza koji sadrže visoki postotak HOS-eva. Posebni naponi bili su usmjereni na istraživanja vodorazrjedivih premaza, koji sadrže vodu kao otapalo. U Republici Hrvatskoj, upotreba HOS-eva je regulirana Uredbom o graničnim vrijednostima emisija (GVE) onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN 21/07), kojom se propisuju granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora i dopušteno prekoračenje emisija za određeno razdoblje. Prema Uredbi, pogoni koji ne udovoljavaju GVE moraju izraditi Program smanjivanja emisija i postići ciljne emisije najkasnije do 31. prosinca 2015. godine. Jedan od mogućih modela smanjivanja HOS-eva i ispunjavanja ciljnih emisija zadanih Uredbom je uvođenje i primjena ekološki prihvatljivih vodorazrjedivih premaza, koji pružaju određenu zaštitu od korozije, a sadrže tek 5% hlapivih organskih spojeva.

Ključno kod uvođenja vodorazrjedivih premaza je da pokazuju jednaka svojstva zaštite kao i dosad korišteni klasični sustavi premaza. Iz tog razloga, istraživanja u ovome radu su provedena usporedno i na premazima na bazi otapala. U istraživanju su promatrana tri važna čimbenika značajna za uvođenje i primjenu vodorazrjedivih premaza u industriji. To su učinkovitost zaštite vodorazrjedivih premaza, utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma te problemi kvalitete premaza kod nanošenja u debelom sloju. Učinkovitost zaštite premaza ovisi o pravilnom odabiru, vrsti prevlake, njenoj debljini, o stupnju kompaktnosti i čvrstoći prijanjanja, ali i uvjetima sušenja. Kod primjene sustava vodorazrjedivih premaza, treba voditi računa o dovoljnom vremenu sušenja prethodno nanesenog sloja, jer u protivnom može doći do pojave šupljina u filmu, mjehuranja i gubitka prionjivosti završnog premaza. Naime, iz nedovoljno osušenog temeljnog sloja, voda isparava i može uzrokovati pogreške u nanesenom završnom sloju. Primjena vodorazrjedivih premaza u debelom sloju može rezultirati pojavom jednakih pogrešaka kao i kod promjenjivih uvjeta sušenja, zbog zadržavanja vode u filmu. Dobiveni rezultati istraživanja pridonijeti će saznanjima o utjecajnim čimbenicima na svojstva zaštite vodorazrjedivih premaza, čime će se omogućiti njihova lakša, a s vremenom i šira primjena, uz istovremeno smanjenje štetnih utjecaja na okoliš.

1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja

Dosadašnja poznata istraživanja vodorazrjedivih premaza usmjerena su na pronalazak odgovarajuće formulacije premaza te izbor odgovarajućeg pigmenta i otvrdnjivača, a kako bi se dobio proizvod prihvatljiv za primjenu u industriji [1, 2]. Za preformulaciju sustava smola u kojem se organska otapala zamjenjuju vodom, bilo je potrebno povećati hidrofilnost polimernog sustava ugradnjom vodotopivih grupa ili uvođenjem površinsko aktivnih tvari. Prema načinu stvaranja filma, razvijene su vodene otopine, vodene disperzije i vodene emulzije kao vrste vodorazrjedivih premaza. Vodotopive boje su boje čije se molekule veziva kompletno rastapaju u vodi. Imaju nizak sadržaj suhe tvari (30-40%) i zahtijevaju relativno veliku količinu pomoćnih organskih otapala (do 15%) da se osigura vodotopivost i stvaranje filma. Vodene disperzije su vodorazrjedivi sustavi sastavljeni od disperzija polimernih čestica velike molekularne mase u vodi. Te disperzije sadrže također i malu količinu otapala (< 5%) koja služe kao stvaraoci filma, a koja djelomično hlape sušenjem. Emulzije ili lateksi su slične vodenim disperzijama, ali s polimernim česticama veziva veće molekularne mase, uz primjenu emulgatora radi stabilnosti otopine [3, 4, 5, 6].

Uz različite formulacije provode se obimna elektrokemijska i ubrzana korozijska ispitivanja u komorama s ciljem što boljeg izučavanja te definiranja postojanosti vodorazrjedivih premaza.

U radu [7] autori Almeida, Santos i Uruchurtu, nakon provedenih istraživanja zaključuju da zbog nedovoljnog znanja o tehnologiji vodorazrjedivih premaza (nanošenja, pripremi površine, skladištenja) ti premazi nisu postigli široku industrijsku primjenu! Također, govore da bi razvoj vodorazrjedivih premaza trebao ići u smjeru smanjenja cijene i veće prihvatljivosti širem krugu potrošača. U radu su predstavljena terenska i laboratorijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori koja su nadopunjena elektrokemijskim ispitivanjima impedancije i šuma, kako bi se što bolje definirala zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza. Ispitivanja su provedena na vodorazrjedivim premazima (akril, epoksi-poliamid, epoksi-amin) koji su sušeni pri konstantnim uvjetima, temperaturi 23 ± 2 °C i relativnoj vlažnosti (RV) $50 \pm 5\%$. Rezultati ukazuju da najbolja antikorozijska svojstva imaju epoksi-poliamidni sustavi s temeljnim slojem bogatim cinkom.

M. Aadmodt u svojem radu [8] zaključuje da će bolje poznavanje ograničenja vodorazrjedivih premaza omogućiti njihovu korektnu i širu primjenu, bez pojave pogrešaka. U radu je istraživao utjecaj promjene temperature i relativne vlažnosti na ponašanje vodorazrjedivog epoksi i akrilnog premaza, proizvođača JOTUN iz Norveške.

Pri različitim temperaturama i RV određena je ovisnost količine isparene vode iz premaza o vremenu sušenja, utjecaj promjene uvjeta sušenja na prionjivost sustava premaza epoksi/akril i prionjivost premaza kod nanošenja u debelom sloju i sušenja pri različitim temperaturama. Dobiveni rezultati su vrijedan doprinos, ali izostalo je definiranje utjecaja odabranih tehnoloških parametara na zaštitna svojstva (osim prionjivosti) vodorazrjedivih premaza. Nisu kvantificirana svojstva sloja, pojava grešaka u filmu i vrijednost otpora sloja (primjena elektrokemijskih znanstvenih metoda).

Autori Özge, Alsoy i Devrim su u radu [1] istražili utjecaj udjela veziva u boji na strukturu i vodopropusnost prevlake. Ispitivanja su provedena na vodorazrjedivom akrilnom premazu s različitim udjelima veziva 10, 20, 30 i 40%. Primjenom SEM-a (engl. *Scanning Electron Microscope*) karakterizirane su strukturne promjene filma premaza, od gustog do poroznog sa smanjenjem udjela veziva u boji od 40% do 10%. Zaključeno je da udio veziva u premazu je važan parametar za dobivanje homogenog filma i ostvarivanje barijernog efekta premaza.

U radu [9] autori Juraga, Alar, Šimunović i Stojanović proveli su istraživanja zaštitnih svojstva vodorazrjedivih sustava i sustava premaza na bazi otapala. Provedena su elektrokemijska ispitivanja Tafelovom ekstrapolacijom u 3,5% otopini NaCl te ubrzana korozijska ispitivanja u slanoj komori. Određeni su parametri opće korozije: brzina korozije (v_{kor}), gustoća korozijske struje (j_{kor}) i korozijski potencijal (E_{kor}) te polarizacijski otpor (R_p). Rezultati elektrokemijskih ispitivanja su pokazali lošija svojstva vodorazrjedivih premaza u odnosu na premaze na bazi otapala kod dužeg izlaganja elektrolitu. Ispitivanja u slanoj komori pokazuju zadovoljavajuća svojstva u odnosu na premaze na bazi otapala.

Brinkman i Vandevoorde u radu [10] ukazuju na to kako su vodorazrjedivi premazi kad su u pitanju sjaj, izgled, kemijska postojanost te mehanička svojstva u rangu konvencionalnih premaza na bazi otapala. U istraživanju su predstavljeni dvokomponentni premazi bez izocijanata, koji pokazuju izvrsna svojstva zaštite, ali isto tako i probleme kod nanošenja u većim debljinama što za posljedicu ima pojavu defekata u filmu.

U razvoju vodorazrjedivih premaza ključno je da nemaju lošija svojstva u odnosu na konvencionalne premaze na bazi otapala, ali također valja poznavati njihovo ponašanje u realnim uvjetima aplikacije. Iz literature nije dovoljno poznato kakav utjecaj ima temperatura sušenja i nanošenje u debelom sloju na svojstva filma vodorazrjedivih premaza, što je ključno za uvođenje ovih premaza u tehnološki proces zaštite od korozije.

1.2. Cilj i hipoteze istraživanja

Zaštitna funkcija prevlaka ostvaruje se prvenstveno odvajanjem materijala podloge od okoline, pa one same moraju biti dovoljno postojane i trajne u različitim uvjetima eksploatacije. Da bi neka prevlaka bila postojana potrebno je osigurati njenu homogenost (neporoznost), potrebnu debljinu i prionjivost!

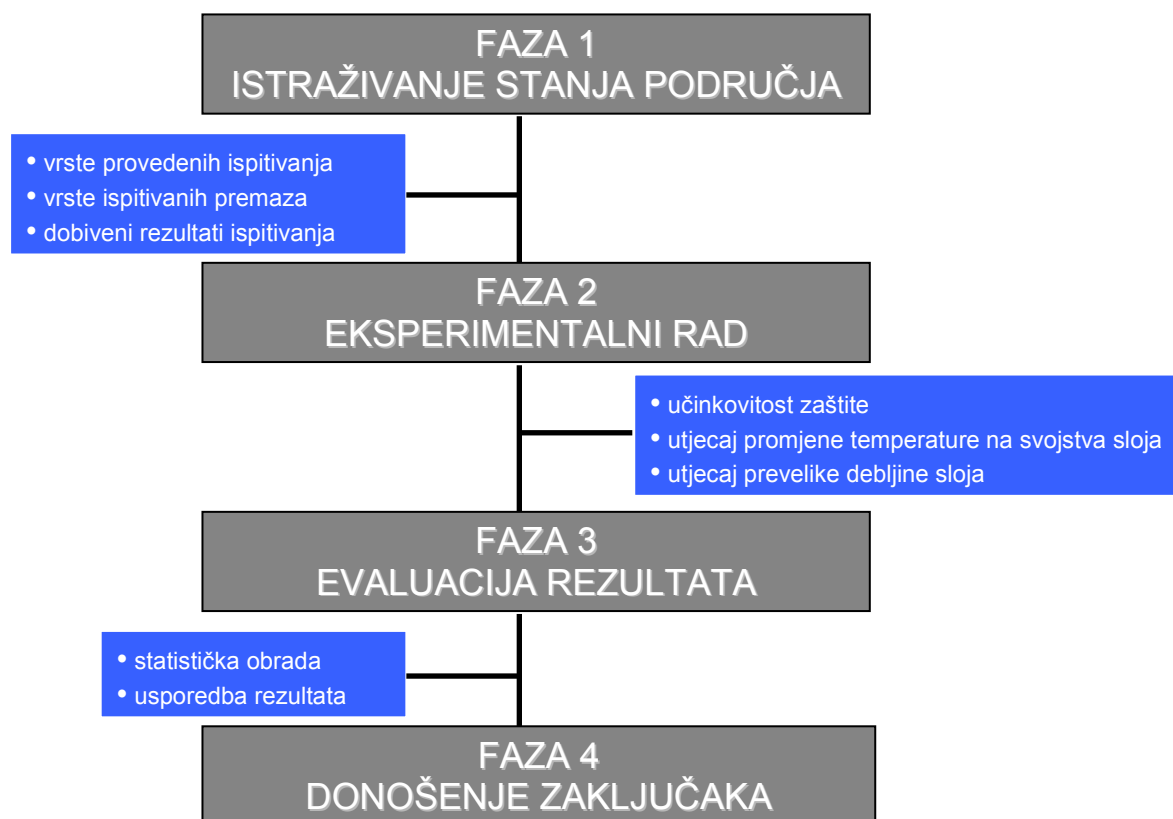
Cilj istraživanja je utvrditi utjecaje tehnoloških parametara na svojstva vodorazrjedivih premaza i učinkovitost njihove zaštite. Pretpostavljaju se slijedeće hipoteze:

- kvantifikacija zaštitnih svojstava vodorazrjedivih premaza povećat će pouzdanost njihove primjene, a ispitivanja će se usporedno provoditi i na ekološki štetnom sustavu premaza na bazi otapala koji se danas uspješno primjenjuje,
- poznavanje ponašanja vodorazrjedivih premaza kod promjenjivih temperatura sušenja, omogućit će korektno izvođenje radova zaštite u različitim uvjetima okoline,
- premazi se u praksi nanose redovito u većoj debljini od propisane, jer se propisuje minimalna debljina prevlake. Nanošenje u debelom sloju može rezultirati pogreškama u premazu te slabijim zaštitnim svojstvima, što će se ovim istraživanjem dodatno utvrditi.

1.3. Materijal, metodologija i plan istraživanja

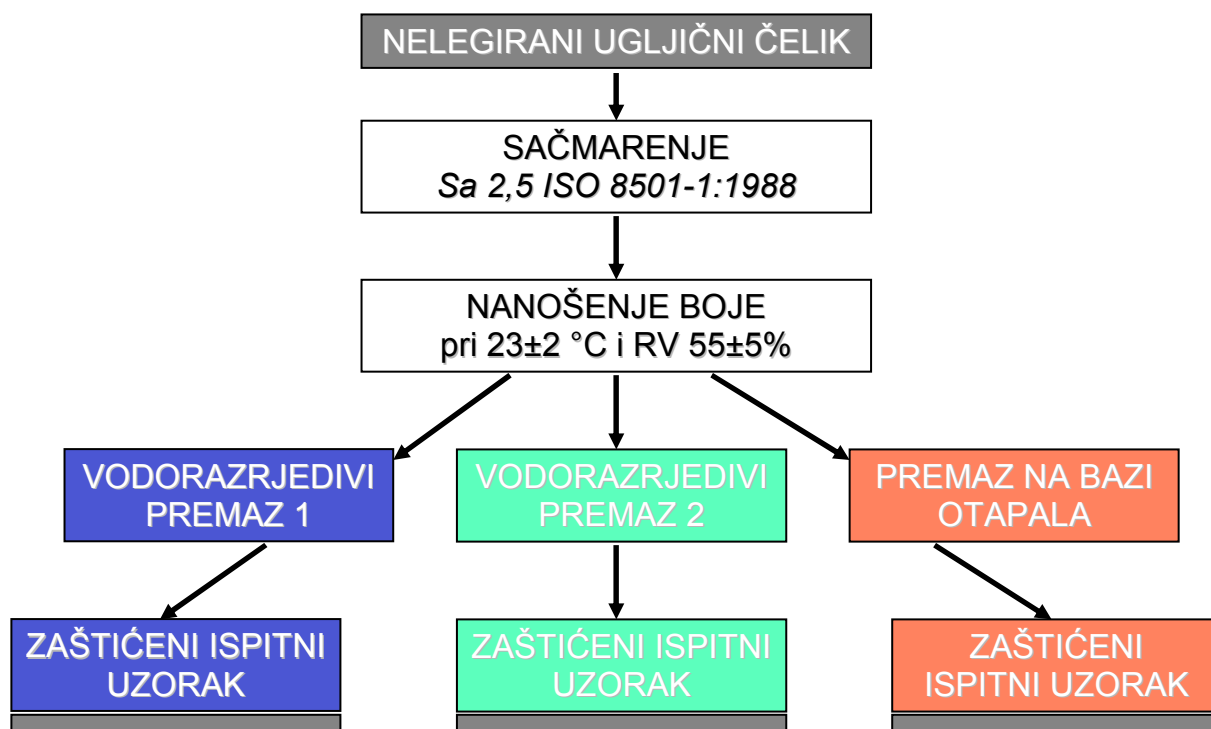
U cilju dokazivanja hipoteza rada provedena su opsežna znanstvena elektrokemijska istraživanja i laboratorijska ispitivanja. Istraživana je učinkovitost, utjecaj promjene temperature na vrijeme isparavanja vode i svojstva filma te ograničenja kod nanošenja vodorazrjedivih premaza u debelom sloju. Iz analize rezultata istraživanja vidljiv je doprinos razumijevanju mehanizma sušenja vodorazrjedivih premaza, definiranju utjecajnih faktora na svojstva zaštite i mogućnosti primjene za zaštitu od korozije u agresivnoj atmosferi.

Za istraživanja su korišteni suvremeni vodorazrjedivi premazi i premazi na bazi otapala od 3 različita proizvođača premaza, namijenjeni za primjenu u korozivnoj atmosferi klase C4 sukladno normi HRN EN ISO 12944-2. Rezultati istraživanja premaza na bazi otapala korišteni su kao referenca za ocjenu zaštitnih svojstava vodorazrjedivih premaza. Metodologija i plan istraživanja dane su slikom 1.



Slika 1. Prikaz metodologije istraživanja

Kao podloga za ispitivanja premaza odabran je niskouglični čelik oznake DC03 sukladno normi HRN EN 10130. Uzorci su na potrebne dimenzije pripremljeni odrezivanjem strojnim škarama iz ploča debljine 2,5 mm. Priprema površine je provedena sačmarenjem u kvaliteti Sa 2,5 sukladno normi ISO 8501-1:1988. Kontrola pripreme površine je provedena uspoređivanjem tretirane površine i fotografije standarda ISO 8501-1:1988 te mjerenjem hrapavosti na uređaju *Perthometer S8P* u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Odabrani premazi su se nanosili bezračnim prskanjem, pri sobnoj temperaturi 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$, slijedeći upute proizvođača premaza. Plan pripreme uzoraka dan je slikom 2.



Slika 2. Plan pripreme uzoraka za ispitivanja

1.4. Očekivani znanstveni doprinos predloženog istraživanja

Rad će rezultirati novim saznanjima o utjecaju temperature sušenja i debljine sloja na homogenost sloja i svojstva zaštite vodorazrjedivih premaza.

Kvantifikacija djelovanja tehnoloških parametara na značajke sušenja te postojanost zaštitnog filma vodorazrjedivih premaza doprinijet će njihovom pouzdanijem odabiru te široj primjeni kao ekološki prihvatljivog rješenja za zaštitu od korozije.

2. Korozija

Korozija je nepoželjno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline [11]. Prema definiciji korozije, korodirati mogu ne samo metali, nego i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Međutim, kada se govori o koroziji, a ne spominje posebno materijal, misli se na **koroziju metala**. Koroziju nemetalnih materijala teško je samostalno proučavati jer je ovaj proces, u pravilu, vrlo usko povezan s drugim razornim pojavama (drobljenjem, bubrenjem, mekšanjem, otvrdnjavanjem, truljenjem). Skup tih pojava i korozije naziva se degradacijom ili razgradnjom nemetala [11, 12].

S trošenjem proizvoda svoga rada (alata, oružja, posuda i sl.) čovjek se susretao od davnina, te je nastojao produljiti njegovu trajnost i upotrebljivost. Već 1500 god. pr. Kr. boja se u Egiptu koristi za zaštitu podvodnog dijela brodova, a u srednjem vijeku za zaštitu oklopa i oružja od korozije. Pitanjima korozije prvi se znanstveno bavio M. V. Lomonosov (od 1756. god.). Proučavao je ponašanje metala na zraku i bez zraka, uspoređivao je pojave do kojih dolazi kod otapanja metala i soli, a uočio je da se željezo u koncentriranim otopinama dušične kiseline ne otapa. Osnove teorije o mikročlancima, koja je ključna kod objašnjavanja dijela korozijskih procesa, predložio je De La Rive, 1830. god. M. Faraday je 1830. god., omogućio kvantitativno iskazivanje promjena do kojih dolazi tijekom korozije definiranjem kvantitativnih odnosa pri elektrokemijskom otapanju i izdvajanju tvari. Bitne poticaje daljnjem razvoju korozije kao znanstvene i u tehničkom području nezaobilazne discipline, dao je tehnološki razvoj tijekom 19. i 20. stoljeća [13, 14].

Koroziju se definira kao nepoželjno ili nenamjerno trošenje materijala, zato što je korozija spontan proces koji je posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi, a to su rude i minerali. Da bi se rude ili prirodni spojevi preradili u metal moraju se podvrgnuti metalurškim procesima koji zahtijevaju unos energije. Pri tomu je metalno stanje ono koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. To smanjivanje slobodne energije je **pokretačka sila** procesa korozije [12].

2.1. Brzina korozija

Brzina i tok korozije ovisi o metalu koji korodira, o agresivnoj okolini koja ga okružuje, o korozijskim produktima i o fizikalnim uvjetima uz koje se proces zbiva. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Gubitak mase sveden na jedinicu početne geometrijske ploštine izloženog materijala, prava je mjera za napredovanje korozije.

Prosječna brzina korozije je tada definirana kao [11]:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S \cdot t} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (1)$$

$|\Delta m|$ - gubitak mase konstrukcijskog materijala,

S - ploština (veličina površine) koja se troši,

t - vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima.

Umjesto prosječne brzine korozije često se primjenjuje *brzina prodiranja korozije* u konstrukcijski materijal koja je jednaka [11]:

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{h}}{t} = \frac{|\Delta V|}{S \cdot t} = \frac{|\Delta m|}{\rho \cdot S \cdot t} = \frac{\bar{v}}{\rho} \left[\frac{\text{mm}}{\text{god}} \right] \quad (2)$$

\bar{h} - dubina prodiranja,

ρ - gustoća materijala,

ΔV - gubitak volumena konstrukcijskog materijala.

Orijentacijska klasifikacija upotrebljivosti konstrukcijskih materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije u mm/god dana je tablicom 1.

Tablica 1. Upotrebljivost materijala s obzirom na prosječnu brzinu prodiranja korozije [11]

Postojanost materijala	Upotrebljivost materijala	Prosječna brzina prodiranja korozije \bar{v}_p [mm/god]
potpuno postojan	uvijek upotrebljiv	< 0,001
vrlo postojan	uglavnom upotrebljiv	0,001 do 0,01
postojan	obično upotrebljiv	0,01 do 0,1
smanjeno postojan	katkad upotrebljiv	0,1 do 1
slabo postojan	iznimno upotrebljiv	1 do 10
nepostojan	neupotrebljiv	> 10

Upotrebljivost materijala za neku svrhu u praksi ne mora proizlaziti izravno iz njegova položaja u prikazanoj klasifikaciji. Primjerice, u kemijskoj industriji materijal manjih dijelova opreme koji se lako zamjenjuju (npr. sifona) smije korodirati brzinom od 6 mm/god, dok materijal cijevi za mrežu komprimiranog zraka u istoj tvornici ne smije korodirati brže od 0,05 mm/god. Slično tome, materijal kućišta i postolja alatnih strojeva ne mora biti osobito postojan, a njihovi pokretni dijelovi praktički ne smiju korodirati [11].

Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase je prikladan za ispitivanje opće korozije, koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala. U slučaju lokalne korozije, koja napada samo neke dijelove izložene površine materijala i prodire u dubinu materijala, gubitak mase nije mjerodavan, jer može biti jako malen, a da konstrukcija više nije upotrebljiva. Primjer tomu je propuštanje cjevovoda ili spremnika. Za stupanj opasnosti od rupičaste korozije, određuje se tzv. *pitting-faktor*, tj. omjer dubine prodiranja korozije u materijal na najsnažnijem korozijskom žarištu promatrane plohe i prosječne dubine prodiranja korozije s obzirom na cijelu ploštinu [11].

2.2. Ekonomsko značenje korozije

Korozija smanjuje masu metala i njegovu uporabnu vrijednost u obliku sirovine, poluproizvoda i proizvoda. Ona skraćuje vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu i pogoršava kvalitetu proizvoda. Zbog korozije postaju neupotrebljive mnogo veće količine metala od onih koje su korodirale, i to u obliku gotovih konstrukcija, a te su zbog uložene energije i radnog vremena mnogo skuplje od samog ugrađenog materijala. To znači da pored izravnih troškova, gubici zbog korozije mogu biti i kudikamo veći, jer korozija može neizravno biti uzrok gubitka proizvoda, zastoja u proizvodnji, nesreća, smanjenja efikasnosti, onečišćenja okoliša i dr. [11, 15]. Jedna od većih katastrofa uzorkovanih korozijom je brodolom tankera Erike (slika 3), koji je noseći 315 000 t nafte, 1999. god. u blizini obale Velike Britanije, pukao na pola i potonuo na 120 m dubine. Došlo je do izljeva nafte, a naftna mrlja je onečistila više od 400 km obale. Prema izvještaju Francuske istraživačke agencije *Bureau d'Enquetes sur les Accidents en Mer* iz siječnja 2000., do nesreće je došlo zbog korozije koja je oslabila trup broda, što je dovelo prvo do njegova savijanja i na kraju do brodoloma [16]. Francuski sud je 2008. god. donio presudu kojom nalaže unajmitelju broda tvrtki Total, vlasniku broda, upravitelju i osiguravatelju da isplate 192 milijuna eura stotinu i jednoj građanskoj strani u parnici, uglavnom udrugama koje su čistile obalu nakon havarije broda [17].

Iz ovog primjera je vidljivo kako indirektni troškovi korozije mogu biti i mnogostruko puta veći od samog gubitka materijala, što ide u prilog činjenici da je teško realno odrediti gubitke i štete od korozije.



Slika 3. Brodolom tankera Erike [17]

U Republici Hrvatskoj, prva procjena šteta od korozije je obavljena 1954. godine od strane Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala. Šteta je tada procijenjena na temelju razlike stvarne amortizacijske stope od 3% i amortizacijske stope koja bi se mogla postići racionalnom zaštitom konstrukcija, od 1,1%. Dobivena razlika od 1,9% uzeta je kao koeficijent štete od korozije. Takvim izračunom, prema stanju privrede iz 1990. godine, šteta od korozije bi iznosila i do 2 milijarde dolara godišnje [11].

Prema statistici švedskog Instituta za koroziju, od korozije je tijekom 33 godine propalo 44% ukupno proizvedenog željeza [12]. Nevjerojatan je podatak još iz 1975. godine, koji kaže da je 40% proizvodnje čelika u SAD-u utrošeno na zamjenu korodiranih dijelova. Slične procjene daju i druge zemlje. Primjerice procjena gubitaka uslijed korozije u britanskoj industriji je 1971. godine iznosila 1,365 milijardi GBP ili oko 3,5% BDP-a, a već tada se smatralo da bi se temeljitijom zaštitom veličina štete mogla smanjiti za najmanje 25%. Da bi se dobila kompletna slika valja pridodati još 600 milijuna GBP šteta u poljoprivrednoj industriji, procijenjenih od strane UMIST-a (University of Manchester Institute of Science and Technology) 1981. godine. U istom izvješću stoji kako je čak polovicu štete moguće izbjeći odgovarajućim postupcima zaštite [18]. Nadalje, u zemljama bivšeg SSSR-a postaje zbog korozije neupotrebljivo oko 30% godišnje proizvodnje tehničkog čelika. Premda se veći dio tog materijala ponovo iskoristi, smatra se da ipak oko 8% ugrađenog čelika zbog korozije nepovratno propada [15].

Posljednji podaci potvrđuju nagađanja kako troškovi korozije još uvijek nisu stavljeni pod kontrolu. Prema istraživanjima provedenim u SAD-u u vremenu od 1999. do 2001. godine, godišnji troškovi korozije iznose čak 275,7 milijardi USD, što je oko 3,1% njihovog BDP-a. Ovi troškovi uključuju procijenjenu štetu nastalu zbog korozije kao i troškove zaštite konstrukcijskih materijala. Studijom je utvrđeno i da bi gotovo trećina šteta mogla biti izbjegnuta primjenom odgovarajućih metoda zaštite od korozije. Ustanovljeno je da godišnji troškovi zbog korozije metala, uključujući i mjere zaštite od korozije, iznose u visokoindustrijaliziranim zemljama do 1000 dolara po stanovniku [19].

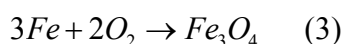
2.3. Vrste korozije prema mehanizmu procesa

Pojave korozije klasificiraju se prema mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalazi, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja. Temeljna podjela je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se nalazi, i to na kemijsku i elektrokemijsku [11].

2.3.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju, pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima (najčešće oksidi i sulfidi). Kemijska korozija sastoji se u reakciji atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju molekule spoja koji čine korozijski produkt. Najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju su vrući plinovi i organske tekućine.

Kemijska korozija u vrućim plinovima nastaje pri obradi metala na visokim temperaturama (kovanje, valjanje, kaljenje, zavarivanje), u kotlovskim postrojenjima, u industrijskim pećima itd. Na primjer, kod toplog valjanja, čelik na zraku kemijski korodira (oksidira) intenzivno iznad 600 °C, pri čemu nastaje okujina (crni željezni oksid) [20].



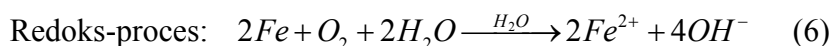
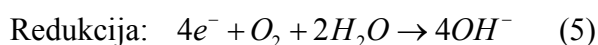
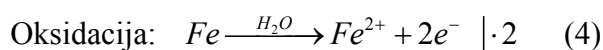
Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer inače dolazi do elektrokemijske korozije. Najvažnije su bezvodne tekućine nafta i njezini derivati (tekuća goriva i maziva), otapala za odmašćivanje i razrjeđivanje boja itd. [11, 20].

2.3.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija javlja se samo kod metala u električki vodljivim sredinama (elektrolitima) kao što su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina, soli i drugih tvari, vlažno tlo te atmosfera. Njen je uzrok također afinitet, ali on se manifestira kao električni napon, kao tzv. razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita [20].

Elektrokemijska korozija metala je kemijski reduksijsko-oksidacijski proces, tj. redoks-proces u sustavu metal/elektrolit, u kojem nastaje oksidacija (ionizacija, otpuštanje elektrona) metala u slobodni metalni ion te redukcija (depolarizacija, primanje elektrona) nekog oksidansa, tzv. depolarizatora.

Tako se npr. pri koroziji čelika u pH neutralnoj vodenoj sredini željezo otapa na anodi u obliku dvovalentnih željeznih kationa (fero-iona), dok se na katodi oslobođeni elektroni vežu na kisik apsorbiran na površini dajući pri tom hidroksilne anione, prema shemi redoks procesa:



Nakon toga nastaju između fero-iona, hidroksilnih iona, vode i kisika sekundarni procesi pa se kao finalni proizvod javlja hrđa, dvo i trovalentni željezni hidroksidi [20].

2.4. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

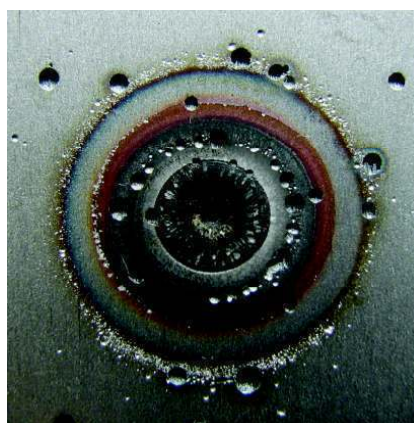
Korozijske pojave klasificiraju se često po raspodjeli na površini materijala tj. po geometriji korozijskog razaranja. Tu treba razlikovati opću, lokalnu, rupičastu ili jamičastu, selektivnu te interkristalnu ili intergranularnu koroziju.

Opća (jednolika, engl. *uniform*) korozija je najčešći i najrašireniji, ali najmanje opasan oblik korozije jer zahvaća približno jednako brzo čitavu površinu materijala izloženu agresivnoj sredini. Lokalna korozija se intenzivno razvija samo na dijelu izložene površine. Rupičasta korozija (engl. *pitting*) je usko lokalizirana na žarišta približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja nakon dovoljno dugog vremena nekoliko puta veća od njegove širine na površini materijala [11, 20, 21, 22].

Do kontaktne korozije dolazi pri dodiru dvaju dijelova u elektrolitu. Ako su ti dijelovi od različitih metala, dolazi do *galvanske korozije*, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal, a ako se radi o spoju dva dijela od istog metala ili od metala i nemetala, pojavljuje se *korozija u procjepu*. Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenti višefaznoga ili višekomponentnoga materijala. Primjer selektivne fazne korozije je *grafitizacija sivoga lijeva* u slanoj vodi, razrijeđenim kiselinama i nekim vrstama tla, pri čemu dolazi do selektivnog otapanja ferita i cementita, a zaostaje spužvasti grafit prožet hrđom. Komponentna selektivna korozija se obično pojavljuje na jednofaznim legurama, kao što je pojava *decinkacije mjedi* s $> 15\%$ Zn, u vodi i tlu [11, 20, 21, 22]. Neki od pojavnih oblika korozijskih oštećenja su dani slikom 4.



Opća korozija podvodnog dijela brodskog trupa, brodograđevni nelegirani čelik



Rupičasta korozija u području pobojenosti zavora, AISI 316



Korozija u procjepu na hidroforu za vodu, AISI 304

Slika 4. Primjeri pojavnih oblika korozijskih oštećenja

Interkristalna korozija širi se u dubinu metala duž granica njegovih zrna, što za posljedicu ima razaranje metalne veze među kristalima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Interkristalna korozija i piting naglo smanjuju čvrstoću predmeta. Stoga su te korozijske forme najopasnije [11, 20, 21, 22].

3. Osnove zaštite materijala

Čovječanstvo se oduvijek nastojalo oduprijeti oštećivanju konstrukcijskog materijala. Posljedica toga nastojanja je razvoj različitih tehnologija zaštite materijala koje se klasificiraju prema pojavama protiv kojih se bore. Tehnologije zaštite konstrukcijskog materijala imaju dva pravca djelovanja, teorijski, koji se bavi proučavanjem procesa oštećivanja, i praktički koji se odnosi na metode zaštite. Proučavanje procesa oštećivanja materijala je nužno kako bi se moglo uspješno spriječiti pronalaženjem ili unapređenjem zaštitnih metoda, tj. postupaka.

Metodama zaštite od korozije obično se istodobno koče ili sprečavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja, a temelje se na primjeni dvaju načela, i to:

- smanjenju ili poništenju pokretačke sile, tj. uzroka oštećivanja i
- povećanju otpora koji se opiru djelovanju te pokretačke sile.

Ova se dva načela mogu tehnički iskoristiti na slijedeća tri načina:

- promjenom unutarnjih činitelja oštećivanja, tj. obilježja konstrukcijskog materijala,
- promjenom vanjskih činitelja oštećivanja, tj. obilježja medija i fizikalnih okolnosti (temperature, naprezanja, brzine gibanja, električnog potencijala, itd.),
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (nanošenjem prevlaka).

Iz teorije kemijske korozije proizlazi da se osnovne metode sprečavanja korozije mogu temeljiti na smanjenju ili poništenju kemijskog afiniteta zamjenom klasičnih konstrukcijskih metala plemenitim metalima. Tako se npr. srebro, zlato, platina upotrebljavaju u vrućim oksidativnim plinovima jer nemaju afiniteta prema njima. Smanjenje afiniteta za kemijsku koroziju postiže se i zamjenom ili obradom korozijske sredine. Vrući oksidativni plinovi mogu se zamijeniti tzv. zaštitnom atmosferom, što se često primjenjuje u metalurgiji i u preradi metala pri visokim temperaturama. U tu svrhu se upotrebljavaju dušik i drugi inertni plinovi. Kod elektrolučnog zavarivanja primjenjuje se npr. helij i argon kako bi se dobio zavar bez uključaka troske i oksida, jer spomenuti plinovi nemaju afinitet prema metalima. Oksidacija i pregaranje volframovih niti u žaruljama sprečava se uklanjanjem kisika ili zamjenom zraka dušikom ili argonom. Smanjenje ili poništenje afiniteta prema kemijskoj koroziji moguće je također ostvariti nanošenjem prevlaka na metale (emajliranjem, oblaganjem vatrostalnim keramičkim prevlakama i dr.) te poboljšanjem zaštitnih svojstva čvrstih korozijskih produkata, što se primjerice postiže legiranjem [11, 15].

Postojanost čelika u vrućim oksidativnim plinovima znatno se povećava legiranjem s većom količinom kroma ($> 12\%$) jer tada na površini nastaju oksidni slojevi izvrsnih zaštitnih svojstava. Povećanje otpora kemijskoj koroziji ostvaruje se i sniženjem energijske razine sustava metal/okolina smanjenjem temperature metalnih površina npr. konstrukcijskim mjerama, toplinskom izolacijom, hlađenjem strujom vode, zraka i sl. Naime, povišenjem temperature povećava se u plinovima udio molekula veće brzine (i kinetičke energije), koje kao takve imaju dovoljnu energiju da pri sudaru s površinom prekinu postojeće veze atoma metala. Povećanje udjela takvih molekula pridonosi afinitetu za koroziju [11, 15].

Iz teorije elektrokemijske korozije proizlazi da se ta pojava može zakočiti ili onemogućiti sprečavanjem nastanka elektrolita, sniženjem ili poništenjem afiniteta, tj. razlike ravnotežnih potencijala anodnog i katodnog procesa, povišenjem omskog otpora u strujnom krugu korozijskog članka, povišenjem anodne ili katodne polarizacije i povećanjem anodne površine. Afinitet za elektrokemijsku koroziju može se sniziti negativiranjem katodnog ili pozitiviranjem anodnog ravnotežnog potencijala. Potencijal se može negativirati katodnom zaštitom, tj. privođenjem elektrona na metal iz negativnog pola izvora istosmjerne struje ili kontaktiranjem s još neplemenitijim metalom (npr. kontaktiranjem čelika s cinkom ili magnezijem). Pozitiviranje ravnotežnog potencijala anode može se postići prevlačenjem plemenitijim materijalom (npr. čelika bakrom, bakra ili mjedi srebrom). Omski otpor korozijskog članka može se, npr., povećati zamjenom morske vode slatkom (u sustavima za hlađenje) ili deionizacijom slatke vode ionskim izmjenjivačima (prilikom pripreme vode za napajanje kotlova). Anodna polarizacija može se pojačati tzv. anodnim inhibitorima, među kojima su najvažniji pasivatori (npr. K_2CrO_4 , $NaNO_2$), dok se katodna polarizacija može pojačati legiranjem s metalima koji imaju visok katodni napon (npr. amalgamiranjem cinka). Anodna površina se može povećati racionalnim izborom metala (ili prevlaka) u složenim konstrukcijama ili različitim konstrukcijskim ili tehnološkim mjerama [15].

Metode za zaštitu od korozije su:

- Primjena korozijski postojanih materijala
- Konstrukcijsko tehnološke mjere
- Katodna zaštita
- Zaštita inhibitorima korozije
- Zaštita prevlačenjem

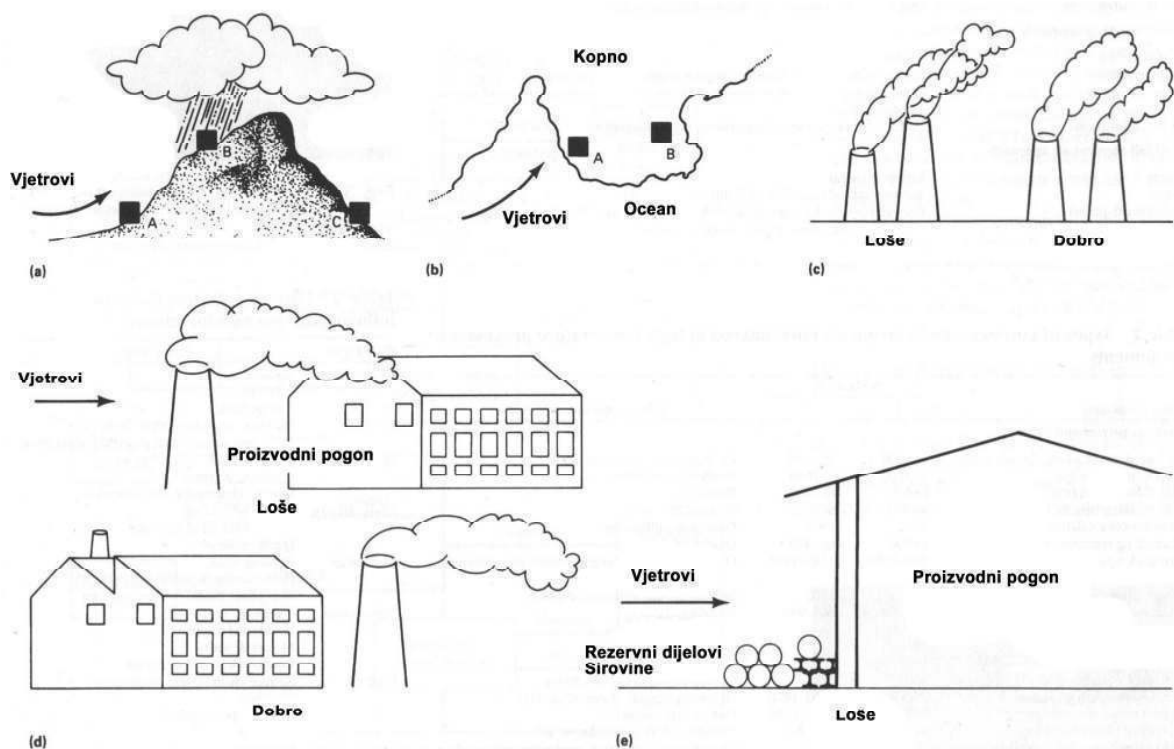
3.1. Konstrukcijsko tehnološke mjere

Oblikovanje materijala, počevši od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za unutrašnje faktore oštećivanja, pa i korozije. Prema tome o oblikovanju uvelike ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskog je gledišta potrebno općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom [23].

Značajno je istaknuti važnost zajedničkog rada konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju tijekom procesa projektiranja radi postizanja optimalne korozijske otpornosti konstrukcije pri čemu je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [23, 24]:

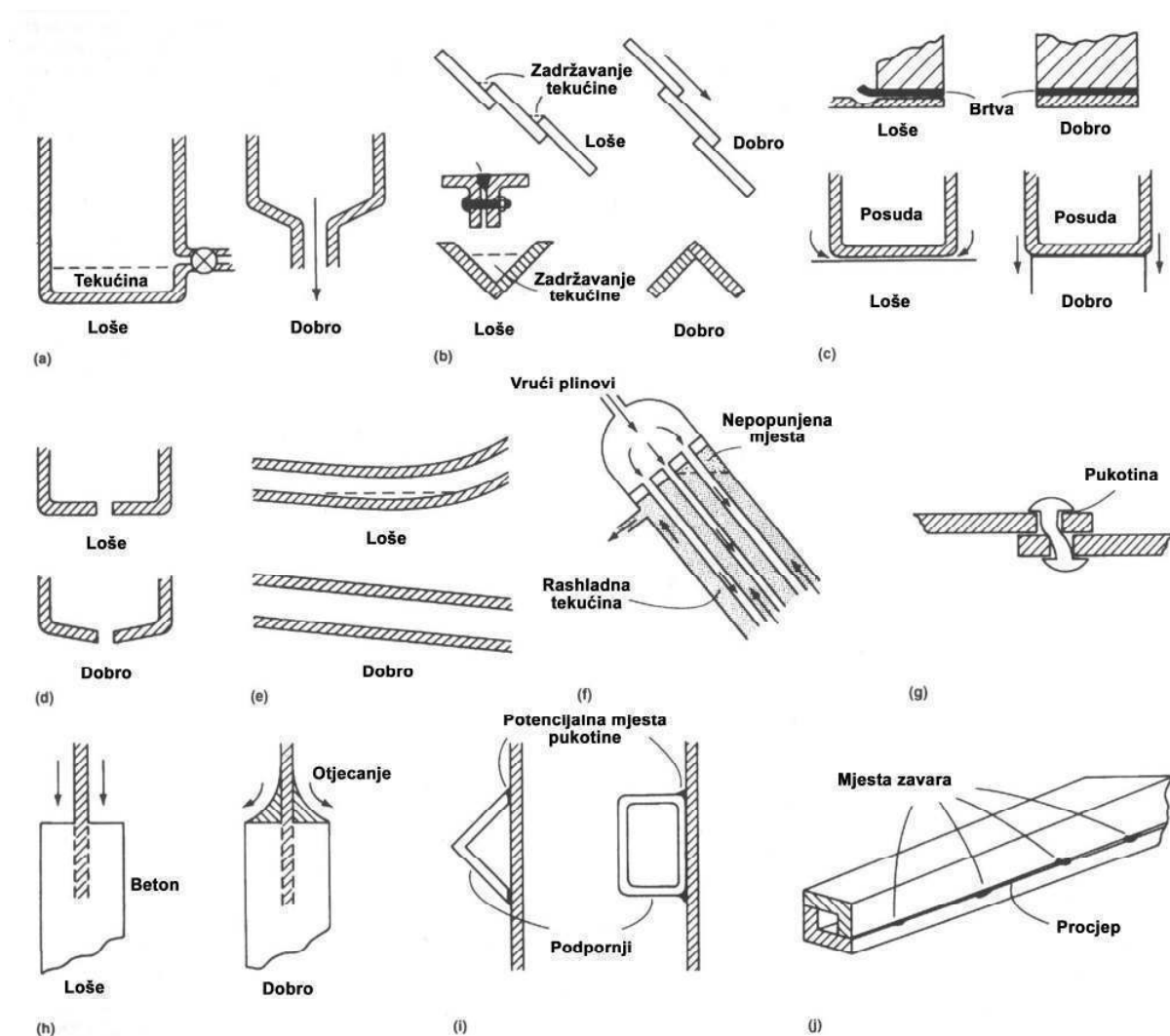
1. Zavareni spojevi, ukoliko su ispravno izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnim koji često mogu dovesti do pojave korozije u procjepu.
2. Oblikovati konstrukciju tako da se na njoj ne zadržava voda, osigurati njezino otjecanje.
3. Kao konstrukcijske materijale treba koristiti metale i nemetale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
4. Spremnici, rezervoari i sl. moraju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
5. Projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
6. Osigurati da se pojedine komponente sustava kod kojih se očekuje brza pojava korozije mogu brzo i jednostavno zamijeniti.
7. Izbjegavati mehanička naprezanja - s ciljem smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
8. Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sistemima radi smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
9. Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu - radi sprečavanja galvanske korozije.
10. Izbjegavati lokalno intenzivno zagrijavanje - korozija se izuzetno ubrzava s porastom temperature, a i isparavanjem se znatno uvećava koncentracija medija.
11. Kadgod je to moguće izbjegavati kontakt s agresivnim česticama.
12. Najopćenitije pravilo je da se svaka heterogenost mora izbjegavati (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se vlaga nakuplja, i sl.).

Već samo pozicioniranje opreme ili pogona može biti uzrok nepovoljnom utjecaju okoliša na konstrukciju. Kod pozicioniranja važno je uzeti u obzir izloženost opreme vjetru i česticama u zraku. Uobičajeni vjetrovi i kapljice mora nošene vjetrom, moraju se uzeti u obzir kod konstruiranja građevina, skladišta, dimnjaka itd. Od velike važnosti su i godišnja doba za opremu koja je izložena utjecajima korozije samo dio sezone, npr. turistička oprema te oprema za skijaše. Primjeri dobro i loše pozicionirane opreme dani su na slici 5.



Slika 5. Odabir lokacije postrojenja kao jedna od konstrukcijsko tehnoloških mjera [25]

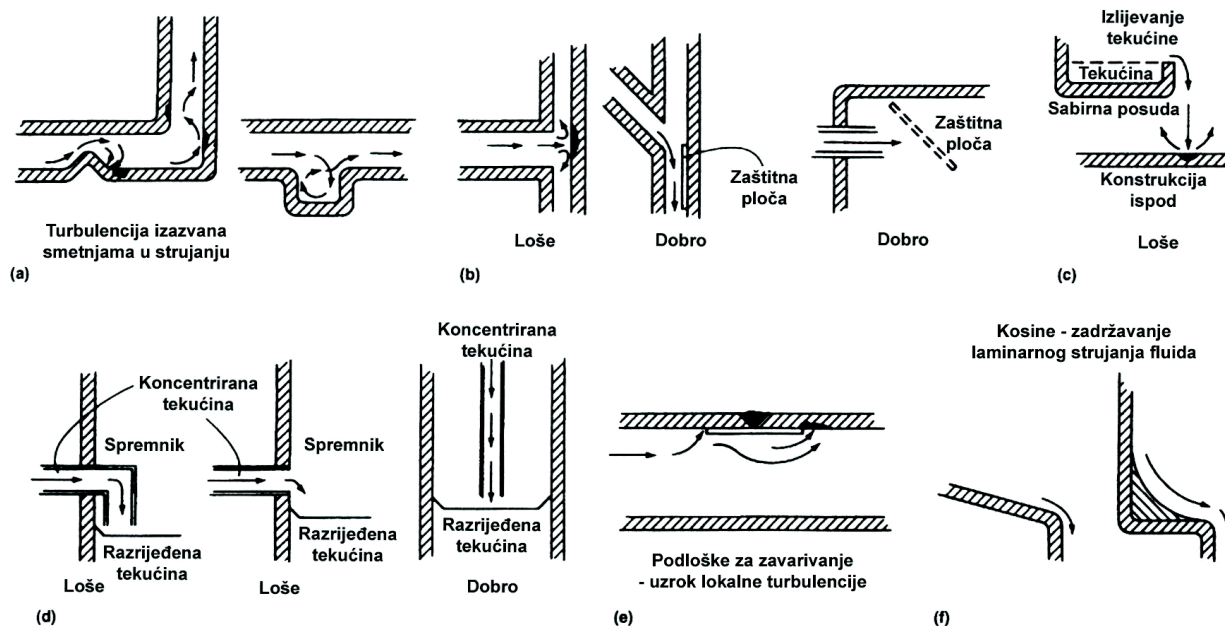
Znatne korozijske probleme na konstrukciji najčešće uzrokuje voda i njezino nakupljanje i zadržavanje. Stoga, radi korozijske otpornosti i trajnosti konstrukcije, potrebno je oblikovati konstrukciju na način da se na njoj ne zadržava voda, odnosno nužno je osigurati njezino otjecanje. Ako se koriste različiti čelični profili, potrebno ih je postaviti i orijentirati tako da se na njima ne može zadržavati voda, a ako je to iz nekih razloga neizvedivo potrebno je izbušiti otvore za otjecanje. Spajanje dva elementa je uvijek bolje izvesti kontinuiranim zavarom, jer se na taj način sprečava stvaranje procjepa i zadržavanje medija. Neka konstrukcijska rješenja za sprečavanje nastanka vodenih džepova i stvaranja naslaga prikazana su na slici 6.



Slika 6. Primjeri utjecaja oblikovanja i montaže konstrukcije na pojavu korozije [25]

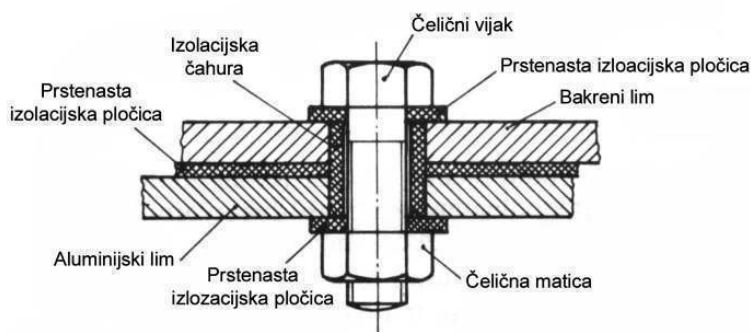
U protočnim sustavima treba spriječiti jaku turbulenciju, kao i lokalnu stagnaciju tekućina ("mrtve kutove") jer te pojave potiču rad korozijskih članaka. Turbulencija strujanja nastaje najčešće na mjestima nagle promjene smjera strujanja, naglog suženja presjeka ili pak loših konstrukcijskih rješenja uslijed kojih dolazi do promjena u homogenosti strujanja i pojave erozijske korozije.

Neka od konstrukcijskih rješenja sprečavanja erozijske korozije su ugradnja koljena s blažim radijusom zakrivljenja, blaža sužavanja ili proširenja cjevovoda, uklanjanje lokalnih prepreka strujanju, uklanjanje eventualnih nepravilnosti pri montaži, postavljanje umetaka od kvalitetnijih materijala na kritične lokacije u sustavu (mjesto promjene toka strujanja) i sl. (slika 7). Također, konstrukcijsko tehnološkim rješenjem povećanja promjera cjevovoda doći će do smanjivanja brzine strujanja i pojave lokalne turbulencije medija koja pridonosi pokretanju i intenzitetu erozijsko korozijskog oštećivanja.



Slika 7. Utjecaj konstrukcijsko tehnoloških mjera na karakter strujanja medija [25]

Kada je riječ o odabiru materijala za izradu neke konstrukcije, najčešće se govori o pojavi galvanske korozije koja se javlja zbog dodira dvaju različitih metala i prisustva elektrolita. U tom slučaju, potrebno je koristiti materijale koji se "dobro podnose" odnosno koji imaju približno isti potencijal za medij kojemu su izloženi. Ipak, nerijetko je potrebno koristiti različite materijale. Na slici 8 je prikazano kako ispravno, s pogleda na koroziju, vijčano spojiti dva metalna dijela od materijala različitih potencijala.



Slika 8. Vijčani spoj različitih metala s izolacijskim umecima [11]

Poznavanje pojedinih vrsta pojava oblika korozijskih oštećenja i poznavanje prirode korozijskih procesa temeljni su preduvjeti za uspješna konstrukcijska, tehnološka i projektna rješenja s ciljem izbjegavanja i smanjivanja korozijskih oštećenja. Sve navedene konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja konstrukcije i opreme, te osigurati njihovu projektiranu korozijsku postojanost [24].

3.2. Primjena korozijski postojanih materijala

Jedan od najvažnijih, ali i najsloženijih zadataka konstruktora je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala, pri čemu valja uzeti u obzir mnoge ekonomske i tehničke kriterije čime se utječe na ukupnu konkurentnost proizvoda. Korozijsko je ponašanje svakako jedan od važnijih kriterija za izbor materijala, jer se pravilnim izborom materijala direktno utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različitim uvjetima eksploatacije. Pravilan odabir materijala je često prva „linija“ obrana od korozije.

Danas se sve više za izradu konstrukcije, njena dijela ili opreme, a koju je teško održavati i štititi, odlučuje za primjenu korozijski postojanih materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal kod kojeg, u jednakim vanjskim uvjetima, dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture [21]. Relativna otpornost na koroziju nekih nezaštićenih materijala ovisno o atmosferi u kojoj se konstrukcija nalazi tokom eksploatacije prikazana je u tablici 2.

Tablica 2. Ocjene otpornosti na koroziju nekih nezaštićenih materijala [26]

Vrsta materijala	Industrijska atmosfera	Slatka voda	Morska voda	H ₂ SO ₄ (5-15%)	Lužina (8%)
Niskougljični čelik	1	1	1	1	5
Galvanizirani čelik	4	2	4	1	1
Sivi lijev	4	1	1	1	4
Čelik s 4...6% Cr	3	3	3	1	4
18% Cr i 8% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	2	5
18% Cr i 35% Ni nehrđajući čelik	5	5	4	4	4
„monel“ (70% Ni i 30% Cu)	4	5	5	4	5
Nikal	4	5	5	4	5
Bakar	4	4	4	3	3
Mjed (85% Cu i 15% Zn)	4	3	4	3	1
Al-bronca	4	4	4	3	3
Novo srebro (65% Cu, 18% Ni, 17% Zn)	4	4	4	4	4
Aluminij	4	2	1	3	1
Al-Cu legura	3	1	1	2	1

Ocjene: 1 = slaba – brzo razaranje; 2 = osrednja – privremena upotreba; 3 = dobra – umjereno korištenje; 4 = vrlo dobra – pouzdano korištenje; 5 = izvrsna – neograničeno korištenje

Neki od korozijski postojanih materijala koji nisu upotrebljivi zbog nepovoljnih mehaničkih ili drugih svojstva, odnosno zbog visoke cijene, ipak se često upotrebljavaju u obliku zaštitnih prevlaka. Najvećim dijelom u pogledu uporabe u industriji i morskom okruženju primjenjuju se korozijski postojani nehrđajući čelici. Nehrđajući čelici ostvaruju korozijsku postojanost u različitim sredinama stvaranjem tankog filma kromovih oksida Cr₂O₃ debljine 1 – 10 nm, koji se spontano oblikuje i održava na površini Cr-Ni čelika u prisustvu kisika, čime dolazi do pasivacije.

Zbog svojstva korozijske postojanosti, nehrđajući čelici se danas primjenjuju u gotovo svim područjima ljudskog djelovanja, od nezamjenjive primjene u različitim granama industrije poput kemijske, petrokemijske i farmaceutske, u arhitekturi, brodogradnji, energetici, te do primjene u svakodnevnom životu.

Gledajući povijest tehnike može se uočiti da su konstrukcije kao npr. svemirske letjelice i naprave, motori i turbine, sklopovi u elektrotehnici, bioimplantati, vozila, kućanski aparati, sportski rekviziti, vojna tehnika, igračke i sl. doživjele svoja poboljšanja zahvaljujući tome što su izrađene od sasvim drugačijih materijala nego prije 30-ak ili 50-ak godina. Zbog sve raznovrsnijih i strožih zahtjeva na kvalitetu, pouzdanost i trajnost dijelova, sklopova i postrojenja, odabir materijala predstavlja sve složeniji i odgovorniji zadatak konstruktora i tehnologa [26].

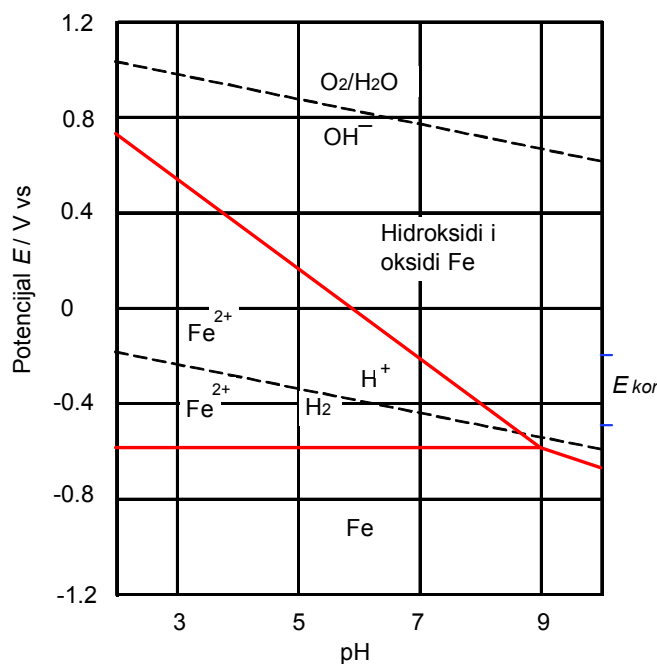
3.3. Elektrokemijska zaštita

Temelje elektrokemijske zaštite postavio je 1824. godine Sir Humphry Davy, koji je upotrijebio cink za zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi. Danas se elektrokemijska zaštita upotrebljava za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima, kao što su npr. cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici, izmjenjivači topline i armatura u građevinarstvu [12].

Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti **katodna** i **anodna**, što se može vidjeti iz Pourbaixovih dijagrama. Pourbaixovi dijagrami su dijagrami ovisnosti potencijala metala o pH vrijednosti otopine uz uspostavljanje ravnoteže na određenom metalu.

Načelno, u Pourbaixovim dijagramima postoje tri tipa područja **termodinamičke stabilnosti**, i to područje stabilnosti metala (u donjem dijelu dijagrama, tj. uz niske potencijale), područje stabilnosti iona metala, i područje stabilnosti oksida, hidratiranih oksida i hidroksida metala, tj. njegovih spojeva u čvrstom stanju (netopljivih u vodi). U prvom području ne postoji pokretna sila za koroziju, pa do nje uopće ne može doći. Metal je tada u **imunom stanju**. Kada su stabilni ioni metala, on je u **aktivnom stanju**, tj. postoji pokretna sila za koroziju uz ionizaciju metala. U području stabilnosti čvrstih metalnih spojeva također postoji pokretna sila za koroziju, ali metal korodira samo ako se spomenuti spojevi suspendiraju u vodenoj sredini tvoreći s vodom muljevite smjese. Naprotiv, ako čvrsti spojevi oblikuju na metalnoj površini filmove ili slojeve koji dobro prijanjaju, korozija prestaje, a metal je u **pasivnom stanju** [27].

Iz Pourbaixovog dijagrama za željezo (slika 9) je vidljivo da se područje imunosti čistog i "tehničkog" željeza (tj. ugljičnog čelika i sivog lijeva) nalazi ispod -0.6 V uz pH između 2 i 9, dok se korozijski (stacionarni) potencijal tih metala, uglavnom, kreće oko -0.35 V, što bi značilo da se katodnom zaštitom potencijal mora sniziti za barem 0.25 V. Crtkani pravci u dijagramima, $O_2(H_2O)/OH^-$ i H^+/H_2 , odgovaraju elektrodnim potencijalima kisikove odnosno vodikove redukcije. Redukcija kisika u OH^- kao i redukcija H^+ u H_2 moguća je samo ispod tih pravaca.



Slika 9. Pourbaixov dijagram za željezo [27]

Za razliku od katodne zaštite gdje se snižavanjem potencijala metal prevodi u imuno stanje, kod anodne zaštite potencijal metala se povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje kada korozijski produkti tvore barijeru i djeluju zaštitno prema mediju u kojem se konstrukcija nalazi.

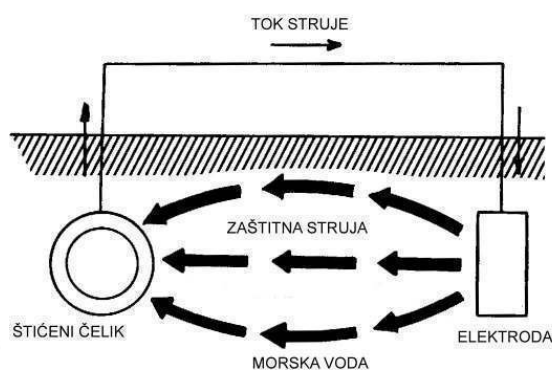
3.3.1. Katodna zaštita

Katodna zaštita je postupak koji se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnog pola izvora istosmjerne struje (zaštita narinutom strujom) bilo iz neplemenitijeg metala (tzv. protektora, protektorska zaštita), sve dok potencijal objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskog članka. Time nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [28].

Uz zaštitu premazima, katodna zaštita je najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza, gdje zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske činitelje oštećivanja materijala (obilježja okoline) smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa.

3.3.1.1. Protektorska zaštita

Protektorska zaštita (slika 10) se provodi spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojem je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa (korodira) dajući katione i elektrone koji odlaze na zaštićenu konstrukciju. Protektori se, dakle, troše, pa se nazivaju i žrtvovanim elektrodama [28].



Slika 10. Protektorska zaštita [29]

Za zaštitu čeličnih konstrukcija koriste se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu-legura koriste se protektori od gotovo čistog Fe. Detaljnija svojstva protektora prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Svojstva protektora za katodnu zaštitu [28]

Svojstvo	Cink	Magnezij	Aluminij	Željezo
Teorijski potrošak [g/(A·dan)]	29,3	10,9	8,05	25,0
Teorijski kapacitet [Ah/kg]	820	2204	2982	960
Teorijski kapacitet [Ah/dm ³]	5849	3836	8170	7549
Iskoristivost mase [%]	60-95	20-55	35-80	70-90
Razlika potencijala prema ugljičnom čeliku [V]	0,25-0,55	0,7-1,2	0,35-0,65	0

Napomena: Stvarni se potrošak protektora dobije dijeljenjem teorijskog potroška s iskoristivošću, a stvarni kapacitet množenjem teorijskog kapaciteta s tom veličinom.

Iskoristivost protektora (anode) nije potpuna zato što na njemu djeluju i lokalni korozijski članci koji ne daju zaštitnu struju, a troše metal, te zato što se protektor neravnomjernim otapanjem troši i smanjuje mu se ploština, a povećava električni otpor pri čemu protektor ne daje dovoljnu zaštitnu struju.

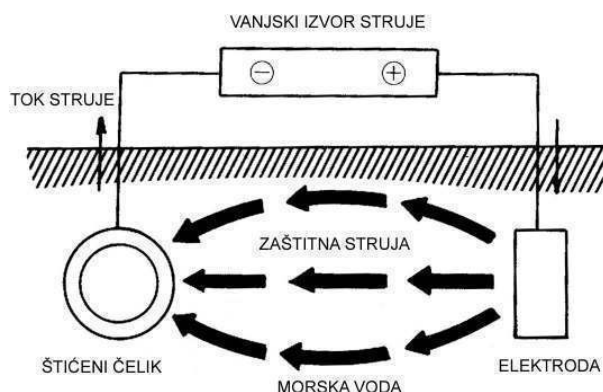
Cink (tehnički) se lako pasivira korozijskim produktima, što bitno smanjuje zaštitnu struju. Zato se kao protektor rabi rafinirani Zn ili njegove legure s malo Al ili Mg. Sadržaj željeza u Zn protektoru mora biti ispod 0,0014% pa se stoga čelična šipka na koju je cink pričvršćen obično vruće cinča da čelik ne bi utjecao na anodu. Cink je prikladan za zaštitu čelika u vrlo vodljivim sredinama (npr. u moru), a katkad i zaštitu Al [28, 30].

Magnezij se previše troši vlastitom korozijom, pa je povoljnije koristiti se protektorima od Mg legura (npr. sa 6% Al i 3% Zn). Primjenjiv je za zaštitu svih metala u medijima sa otpornošću ispod 100 Ωm [28, 30].

Aluminij je previše sklon pasivizaciji tako da su protektori obično njegove legure aktivirane dodatkom Zn, Cd, Sn, In, Hg itd. One su, slično cinku, primjenjive za zaštitu čelika u vrlo vodljivim sredinama [28, 30].

3.3.1.2. Katodna zaštita narinutom strujom

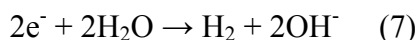
Kod katodne zaštite narinutom strujom (slika 11), konstrukcija se preko regulatora/ispravljača (10-20 V) spaja na minus pol izvora struje, dok su na plus pol spojene anode koje mogu biti topive i netopive. Topive su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a netopive se izrađuju od ferosilicija, grafitu, ugljena, magnetita, nikla, olova i Pb-legura, platiniranog titana, vodljivih poliplasta itd. [28].



Slika 11. Katodna zaštita narinutom strujom [29]

Djelotvorna zaštita čelika postiže se ako je konstrukcija polarizirana na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala između $-1,05 < E < -0,8$ V (prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl u morskoj vodi). Pri potencijalima negativnijim od -1,05 V, dolazi do prezaštićenosti konstrukcije [31].

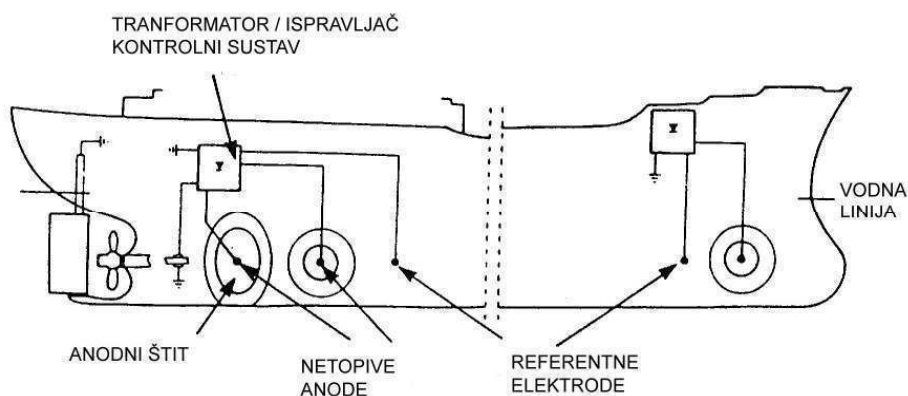
Pod takvim se okolnostima topljive anode prebrzo troše, dok se na objektu u jako kiseloj sredini razvija vodik, a u slabo kiseloj, neutralnoj i slabo lužnatoj sredini, osim vodika nastaju i OH^- ioni procesom koji povisuje pH;



što može uzrokovati vodikovu bolest metala, ljuštenje organskih prevlaka, koroziju amfoternih metala i razaranje nekih naliča [28].

3.3.1.3. Katodna zaštita broskog trupa u morskoj vodi

U brodogradnji katodno se zaštićuju svi dijelovi broda koji su u dodiru s morem, pri čemu se kombiniraju i katodna zaštita protektorima i narinutom strujom. Slika 12 prikazuje katodnu zaštitu broskog trupa narinutom strujom. Struja katodne zaštite se mijenja u ovisnosti o veličini broda, udjelu oštećene površine dijela broda, brzini broda, salinitetu morske vode, broju i položaju anoda. Tako npr. za zaštitu golog nelegiranog čelika u moru treba oko 140 mA/m^2 , a za obojeni čelik $10\text{--}15 \text{ mA/m}^2$. Zbog toga se katodna zaštita redovito koristi i u kombinaciji sa zaštitnim premazima. Zbog pretjerane katodne polarizacije u blizini anode, te lužina koje se razvijaju i mogu oštetiti zaštitni premaz, područje oko postavljenih anoda se zaštićuje posebnim premazom u debelom sloju – kitom (anodni štit) [28, 32].



Slika 12. Položaj sustava katodne zaštite narinutom strujom u broskom trupu [18]

Kod zaštite broskog trupa protektorima, na krmni dio se uvijek montira više anoda nego uzduž trupa, jer je uz krmu bitno veća gustoća korozijske, pa prema tome i zaštitne struje zbog visoke turbulencije morske vode u vožnji i zbog kontakta trupa s plemenitijim Cu-legurama i legiranim čelicima od kojih se izrađuju propeleri i osovine (slika 13).



Katodna zaštita krmenog dijela čeličnog broda



Katodna zaštita metalnih dijelova na drvenom brodu



Katodna zaštita krmenog dijela aluminijskog broda

Slika 13. Katodna zaštita broda žrtvovanim anodama

Katodna zaštita žrtvovanim anodama se primjenjuje i u fazi opremanja broda na opremnoj obali i to privremenim anodama zavarenim na brodski trup (skidaju se u doku) te visećim anodama. Viseće anode (slika 14) se montiraju nakon porinuća, pri čemu se ravnomjerno raspoređuju na oba boka broda, a na krmenom dijelu njihov raspored mora biti gušći. Koriste se viseće anode od cinka i magnezija.



Slika 14. Privremena katodna zaštita visećim anodama, Brodogradilište 3. Maj

Katodna zaštita protektorima i katodna zaštita narinutom strujom imaju svoje prednosti i nedostatke, što donekle ograničava područje njihove primjene. Zbog toga se u posljednje vrijeme u brodogradnji najčešće koriste hibridni sustavi, gdje se kombiniraju oba mehanizma katodne zaštite [30]. Katodna zaštita trupa broda narinutom strujom u potpunosti ne štiti usisne košare i tunele bočnih porivnika. Zbog tog nedostatka ta se područja dodatno zaštićuju žrtvovanim anodama.

3.3.2. Anodna zaštita

Anodna polarizacija metala u elektrolitu, tj. pomak njegova potencijala u pozitivnom smjeru, načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Međutim, iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. Tada se anodna reakcija ne odvija jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnog filma i njegovim vrlo sporim otapanjem. Anodno se zaštićuju nehrđajući čelici, Ti i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata [28]. U mnogim slučajevima metali se uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnog stanja. Jedan od najčešćih primjera primjene anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje koncentrirane 93-99%-tne sulfatne kiseline [33].

Slično katodnoj i anodna zaštita metala provodi se pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje, te katodnim protektorom. Nedostatak ove metode zaštite je visoka cijena opreme, zbog čega se često kombinira s emajliranjem kao sekundarna zaštita.

3.4. Zaštita inhibitorima korozije

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari anorganskoga ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti.

Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a u pravilu se radi o stvaranju barijere (tanki film ili sloj korozijskog produkta) između okoline i metala, ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Inhibitori najčešće koče koroziju u tekućinama, ali se koriste i u zaštiti od atmosferske korozije.

3.4.1. Podjela inhibitora

Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa.

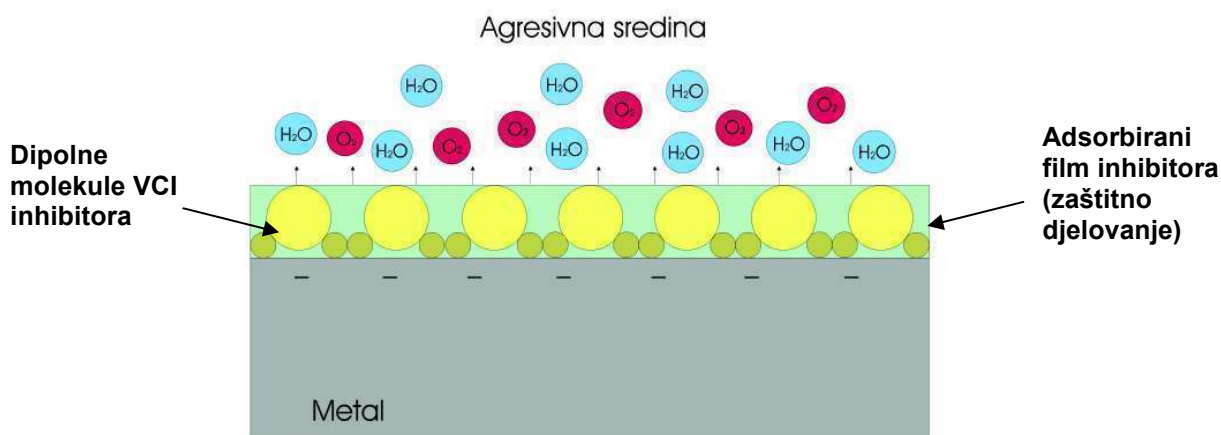
Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, CrO_4^{2-} , nitriti, NO_2^- , molibdati, MoO_4^{2-} , volframati, WO_4^{2-} i vanadati, VO_3^- koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija). Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora, među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [28, 34].

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [28, 34].

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekularnih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi [28, 34].

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. *volatile corrosion inhibitor*) čine posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom (izravno isparavanje čvrste faze) učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti). Isparavanjem, VCI-i putuju prema svim dijelovima metalne površine te je pokrivaju. Pri dodiru s metalnom površinom, para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekularni film koji putem ionskog djelovanja štiti metal (slika 15). Te molekule organskih inhibitora korozije su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu, a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik iz okoline [35].

Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare. VCI-i se, npr. stavljaju u zaštitne omote za skladišnu ili transportno konzerviranje metalnih predmeta. Para inhibitora se unutar takva omota otapa u filmu vlage, odnosno kondenzatu koji nastaje na površini konzerviranog predmeta i štiti predmet od korozije.



Slika 15. Mehanizam djelovanja hlapivog inhibitora korozije [35]

Slika 16 prikazuje primjenu inhibitora korozije za zaštitu borbene letjelice te unutrašnjosti lista kormila broda. Inhibitori korozije se dodaju i u temeljne zaštitne premaze kako bi spriječili iniciranje korozijskih procesa na način da sprečavaju ionizaciju metala. Njihova primjena se danas posebno ističe u vodorazrjedivim premazima. Naime, inhibitori korozije štite površinu od korozije sve dok voda kod sušenja ne ispari iz premaza van.



Zaštita unutrašnjosti lista kormila, Brodogradilište Uljanik u Puli



Zaštita borbenog zrakoplova

Slika 16. Primjeri primjene inhibitora korozije [35, 36]

3.5. Zaštita prevlačenjem

Korozija metala može se zakočiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje u prvom redu služe kao barijera prema agresivnom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne mogu biti anorganske i organske [28]. U zaštiti čeličnih konstrukcija najveću primjenu imaju organske prevlake.

Metalne se prevlake, pored zaštite od korozije, nanose se na površinu drugog metala i u svrhu promjene određenih fizikalno-mehaničkih svojstva površine kao što je tvrdoća, otpornost na trošenje, električna vodljivost, estetski izgled itd [12]. Na podlogu se nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiniranja, već prema tome odvijaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija [28]. Za zaštitu strojarских konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala, dok se ostale metode primjenjuju prvenstveno za sitnije predmete.

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalno se takve prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge (prevlake emajla, betona). Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojem sudjeluje površina podloge (konverzijske prevlake). Dije se na oksidne, fosfatne, kromatne i ostale. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u novi sloj jednog ili više oksida, a koji ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka [15, 28].

Prevlake se često koriste i za zaštitu od mehaničkog trošenja, estetskih razloga, ili pak regeneraciju istrošenih proizvoda odnosno reparaturu loše izrađenih predmeta. Ipak je i u tim slučajevima radi trajnosti sustava podloga-prevlaka važan antikorozivni efekt prevlake. Zaštitno djelovanje prevlaka ovisi o vrsti prevlake, o njejoj debljini, o stupnju kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja. Također, na kvalitetu prevlake znatno utječe i postupak nanošenja, koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake [28].

4. Zaštita organskim prevlakama

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama jedan je od najraširenijih postupaka u tehnici. Čak $\frac{3}{4}$ ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Za neke površine to je nezamjenjiv način zaštite [12].

Organskim se prevlakama smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premazanih sredstava (bojenjem i lakiranjem), uobičajenim podmazivanjem, plastifikacijom (prevlačenjem plastičnim masama), gumiranjem i bitumenizacijom [28].

Izrazi boje i lakovi rabe se i za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. One se također nazivaju naličima ili premazima.

4.1. Povijest boja i lakova

Pogledamo li oko sebe vidjeti ćemo boje i lakove svuda oko nas. Ta nam činjenica nameće razmišljanje da nisu od danas [5]. U početku su se boje koristile samo za oslikavanje pećina i u dekorativne svrhe, sve do rimskog doba i spoznaje da boje mogu poslužiti i u zaštitne svrhe. Tek dolaskom industrijske revolucije zbog velike upotrebe čelika dolazi do razvoja premaza, a veliki napredak u proizvodnji premaza bio je Prvi svjetski rat. U šezdesetim godinama prošlog stoljeća, organska otapala kao sastavni dio svake boje prepoznata su kao zagađivači što je dovelo do razvoja ekoloških premaza. Današnji trend su vodotopivi i vodorazrjedivi premazi, premazi s visokom suhom tvari, praškasti premazi te premazi koji otvrdnjavaju zračenjem. Zbog ne štetnosti okolišu i čovjeku, danas se te grupe premaza smatraju "prijateljima okoliša".

Prve boje u čovjekovoj službi pojavljuju se još 15 000 godina pr. Kr., kada su lovci i stanovnici spilja oslikavali spilje u kojima su obitavali, slikama životinja koje su lovili. Kemijskim analizama boja u spiljama (slika 17), otkrivenim u Altamiri u Španjolskoj i Lascaux u Francuskoj utvrđeno je da su glavni pigmenti paleozojskih umjetnika bili na osnovi željeznih (Fe) i magnezijevih (Mg) oksida. Boje su se tada nanosile bez veziva, trljanjem oksida na stijene spilja. Navedeni oksidi omogućili su tri osnovne boje: crnu, crvenu i žutu, zajedno sa određenim brojem međunijansi [5].



Slika Bizona u Altamira spilji u Španjolskoj



Slika konja iz spilje Lascaux

Slika 17. Prve boje u čovjekovoj službi [37]

Egipćani su u razdoblju 3000-500 pr. Kr. razvili širok spektar pigmenata u koji su uključeni plavi (natrijev silikat, natrijev sulfid), crveni i oker (željezni oksidi), žuti arsenov (III) sulfid, malahit zeleni (bazni bakreni karbonat), čađa i bijeli pigment gips.

Doba Grka i Rimljana do 400 pr. Kr. obilježila je spoznaja da boje mogu služiti i u zaštitne svrhe. Od smole i balzama razvijen je prvi zaštitni premaz za bojenje brodova. Sušiva ulja koja su se već tada počela koristiti dala su glavno obilježje razdoblju Srednjeg vijeka (400-1600). Pigmenti postaju važna trgovačka roba, a neki (olovno bjelilo, koštano bjelilo, bakar-amonijum spojevi) imaju i vrijednost sličnu plemenitim metalima ili dragom kamenju. Doba Srednjeg vijeka i Renesanse obilježava razvoj slikarskih tehnika.

Industrijska revolucija imala je značaj učinak na razvoj industrije boja i lakova. Porast uporabe čelika u graditeljskim konstrukcijama rezultiralo je potrebom za antikorozijskim temeljnim premazima kako bi se konstrukcije zaštitile od korozijskog propadanja. Godine 1833. započelo se i s tvorničkom proizvodnjom. Početkom 1900-ih, razvoju zaštitnih sustava premaza uvelike je pridonio željeznički promet. Vitlani dio željeznica bili su mostovi, a većina ih je bila izvedena iz čeličnih elemenata spajanih zakovicama, koje je trebalo odgovarajuće zaštititi. Jedan od najafektivnijih sustava koji se tada primjenjivao se sastojao od temeljnog premaza na bazi lanenog ulja s crvenim olovnom pigmentom u jedan ili više slojeva i završnog premaza na bazi lanenog ulja s olovno grafitnim pigmentom u dva ili više slojeva [14]. Ovaj sustav pružao je dobru i dugotrajnu zaštitu od korozijske. Nanosio se četkama. Detaljniji prikaz razvoja boje kroz povijest je dan u tablici 4.

Tablica 4. Razvoj boje kroz povijest [14]

15000 godina pr. Kr.	Prve boje u čovjekovoj službi: oslikavanje spilja u Altamiri (Španjolska) i Lascaux (Francuska)
8000 – 6000 godina pr. Kr.	Egipat: Prvi sintetički pigment, Egipatski plavi. Korišteni su prirodni pigmenti crveni, oker, žuti, malahit zeleni, čađa i bijeli pigment gips. Kao vezivo koriste se bjelanjak, pčelinji vosak i želatina. Razvijena četka za nanošenje boje.
6000 pr. Kr.	Azija: kalcijev crveni pigment i organski pigmenti; kao vezivo koriste se bjelanjak, pčelinji vosak i želatina. Kineski lak.
1500 pr. Kr.	Egipat: Primjena indiga i broća kako bi se dobile plave i žute nijanse. Razvoj prvog zaštitnog premaza, od smole i balzama za bojenje brodova.
1000 pr. Kr.	Egipat: razvijen lak od smole Acacia drva.
1122-221 pr. Kr.	Kineske građevine dekorirane iznutra i izvana lakom. Lak korišten na kočijama, oružju, oklopima. Lakovi se koriste u Japanu i Koreji.
Rimsko doba	Razvoj nekih od osnovnih materijala. Također i nekoliko umjetnih materijala (olovno bjelilo, olovno crvenilo, koštano crnilo, žuti olovni oksid, lithrge, verdigris). Smola i vosak se koriste za zaštitu podvodnih dijelova broda.
400	Japan: Japanski lak od biljnog soka „Varnish“ drva. Lak se koristi i za zaštitu plovila za prijevoz pitke vode.
600	Prva namjera korištenja biljnog ulja u lakovima.
1100	Prva pisana uputa za pripremu laka na bazi ulja. Smola rastopljena u vrućem ulju.
Srednji vijek	Šira primjena boje za zaštitu drva.
Američka kolonizacija	Proizvodnja boje iz jaja, obranog mlijeka i zemljanih pigmenata.
1773	<i>Watin</i> prvi opisuje boju i industriju lakova. Upotreba kopala i jantara kao vezivo, a terpentina kao otapala za boje.
1790	Prva tvornica lakova osnovana u Engleskoj.
1803	<i>Tingry</i> prvi opisuje različite vrste lakova.
1833	<i>J. Wilson Neil</i> prvi iznosi pojedinosti o tvorničkoj proizvodnji lakova.
1840	Prva primjena zaštitne prevlake cinka.
1850	Cinkov oksid korišten kao bijeli pigment u Francuskoj (cinkovo bjelilo); jedan od prvih koraka ka promjenama u industriji boja.
1867	Prva pripremljena boja na tržištu.
1763 - 1900	Watinova knjiga o formulacijama lakova; standard za proizvodnju lakova do 1900. god.; štampana 14 puta.
1800 - 1900	Boja na bazi lanenog ulja s olovno-grafitnim crvenim pigmentom.

Važna prekretnica u razvoju boja i lakova bio je prvi svjetski rat, kada je proizvedena velika količina nitroceluloze kao eksplozivnog sredstva. Poslije rata tražili su se alternativni načini za njenu uporabu. Ubrzo je otkriveno da otopljena nitroceluloza tvori transparentan i kontinuirani film. To otkriće bio je početak industrije lakova, a koja je imala značajan utjecaj na automobilsku industriju. Masovna proizvodnja automobila i potreba za njihovom zaštitom, osigurali su 20-ih godina 20. stoljeća tržište nitroceluloznim lakovima [5, 14]. Tada slijede značajne sinteze premaza, prikazane u tablici 5.

Tablica 5. Razvoj premaza kroz 20. stoljeće [5]

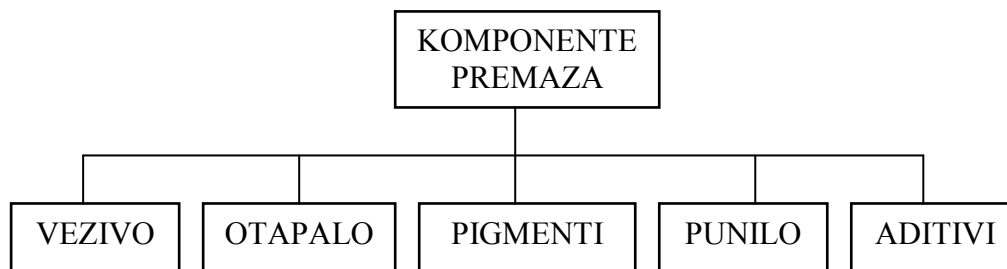
1920 - 1925	Alkidne smole (sušive na zraku)
1930 – 1935	Urea formaldehid alkid umrežavajuće smole, klorirani kaučuk, krozijski otporni premazi PVC-a i kopolimera
1935	Polivinil butiral
1940	Melamin-formaldehid umreživači
1941 – 1945	Stirenizirani alkidi, silikonske smole
1946 – 1950	Latexi (stiren-butadien, polivinil acetat, akrilni kopolimer)
1947 – 1950	Bisfenol-A-epoksi smole, nezasićeni poliesteri
1951 – 1954	Epoksi-poliamid smjese
1954	Tiksotropne alkidne smjese
1955	Vodotopive i disperzijske smole
1956 – 1960	Uretanizirana ulja i alkidne smole, termoplastični akrilni lakovi, umrežavajući akrilni kopolimeri, silikonski kopolimeri, praškasti premazi
1961 – 1965	Anodno elektrotaloženje akrilnih i epoksi smola
1966 – 1970	Uvođenje metode UV sušenja, sintetizirane nevodene disperzije
1970 – 1975	Autoforetski premazi dobiveni katodnim taloženjem epoksi smola
1976	Poliesteri akrila s visokom suhom tvari („high solid“)
1982	Sušenje kationskim zračenjem
1987	Vodne poliuretanske disperzije
1990 – 1992	Poliuretani na bazi vode
1995 - 1997	Karbamatne smole s melaminskim umrežavanjem

Premda je 20. stoljeće obilježeno sintetiziranjem te primjenom novih veziva, vidljivo je da se kroz razvoj boja razmišlja i o njihovom štetnom utjecaju na čovjeka i okoliš. Iz tog razloga napravljeni su veliki pomaci u razvoju ekološki prihvatljivih vodorazrjedivih premaza. Međutim, danas je još uvijek puno nepoznanica vezanih uz njihovo ponašanje u teškim uvjetima okoline, a u kojima su se otapalne boje pokazale vrlo uspješnim. Pred proizvođačima premaza, ali i korisnicima je jedno razdoblje prilagodbe, kako bi se ekološka rješenja počela šire primjenjivati i kako bi se ispunile regulative za smanjenjem emisije hlapivih organskih spojeva u okoliš.

4.2. Komponente premaza

Premaz je općeniti naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju «suhi» film. Izraz boja, tradicionalno se koristi za opis pigmentiranih materijala drugačijih od bezbojnih filmova koje nazivamo lakovi. Sva premazna sredstva sadrže **vezivo**, koje čini opnu prevlake, i **otapalo/razrjeđivač**, koji obično otapa vezivo, a regulira viskoznost. Osim toga premazna sredstva mogu sadržavati netopljive praškove (**pigmente i punila**) koji daju nijansu i čine premaze neprozirnim, kao i različite dodatke (**aditive**) [28, 38]. Osnovne komponente premaza prikazuje slika 18.

Lakovi mogu biti prozirni ili čak nebojeni, a ako su pigmentirani, razlikuju se od boja većom glatkoćom, sjajem i tvrdoćom prevlake. Boje i lakovi se najčešće nanose višeslojno, a svrha im je većinom zaštitno-dekorativna [28].



Slika 18. Komponente premaza

4.2.1. Vezivo

Vezivo čini neisparljivi dio medija boje. To su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. U određenom premaznom sredstvu često se kombiniraju različita veziva, kako bi se postigla željena svojstva premaza. Valja istaknuti da se vezivo premaznog sredstva bitno razlikuje od tvari koja čini opnu prevlake ako ona nastaje kemijskim otvrdnjavanjem. Važna su veziva na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari. Do Prvog svjetskog rata upotrebljavala su se isključivo različita prirodna ulja, koje karakterizira suviše dugo vrijeme sušenja prevlaka što je usporavalo proces zaštite, a tada su se počele primjenjivati sintetičke smole [12, 28].

4.2.1.2. Svojstva osnovnih tipova veziva i premaza

Sušiva ulja spadaju u najstarija veziva. Po kemijskom sastavu to su esteri glicerola i masnih (karboksilnih) kiselina. Dobijaju se iz sjemenki lana (laneno ulje) i nekih vrsta tropskog drveća (drvno, npr. tungovo ili oitisikino ulje), a suše se, tj. otvrdnjavaju, oksidativnom polimerizacijom djelovanjem kisika iz zraka. Taj je proces dug nekoliko dana za slojeve debele do 100 μm pod uobičajenim okolnostima, pa se ubrzava dodatkom manje količine katalizatora, tzv. sikativa, tj. soli Co, Mn, Pb itd. s radikalima organskih kiselina iz nafte (naftenati), smole crnogoričnog drveća (rezinati), lanenog ulja (linoleati) itd., čime se dobiju firnisi koji se na zraku obično osuše za 24 h.

Uljni su premazi primjenjivi za metale i drvo, žilavi su i postojani u atmosferi, čak i uz nagle promjene temperature i vlažnosti, ali su meki, neotporni na visoke temperature i nepostojani u mnogim kapljevinama (osobito u lužnatim otopinama i organskim otapalima) pri trajnom uranjanju. Bolja se svojstva postižu kombinacijom sikativiranih uljnih veziva s umjetnim ili prirodnim smolama (tzv. uljno-smolni ili oleorezinatni premazi), i to najčešće s alkidima ili s kolofonijem (nehlapivim dijelom crnogorične smole) [5, 28].

Poliplastična veziva **alkidne smole**, poliesteri viševalentnih alkohola (npr. glicerola i pentaeritritola) i divalentnih karbonskih kiselina (npr. ftalne i maleinske kiseline) su najraširenija veziva. Čisti alkidni premazi nisu sušivi na zraku, pa ih nakon isparavanja treba peći pri 120-200 °C radi kemijskog otvrdnjavanja. Alkidi se vrlo često modificiraju drugim vezivima, među kojima su najvažnija sušiva, polusušiva i nesusšiva ulja (npr. laneno, sojino, odnosno kokosovo), melaminske i karbamidne smole (aminoplasti), fenoplasti, epoksidne smole, poliuretani (izocijanatne smole), celulozni nitrat (nitroceluloza), kolofonij (abietinska kiselina) i silikoni. Katkad se alkidi modificiraju i monomerima (npr. stirenom i metakrilnom kiselinom) koji sudjeluju u reakcijama otvrdnjavanja premaza. Dovoljan dodatak uljnog firmisa čini alkidne premaze sušivima na zraku. Čisti alkidi daju tvrde i glatke prevlake, otporne do 120 °C i postojane u atmosferi i slatkoj vodi. Dodatak masnih ulja čini prevlake mekšima, žilavijima, tj. otpornijima na savijanje i udarce. Modificiranje epoksidnim smolama, poliuretanima i akrilatima povećava postojanost u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama, a modificiranje fenoplastima i silikonima otpornost na više temperature. Kombinacijom alkida s određenim vezivima dobiva se veća tvrdoća, otpornost na abraziju, sjajnost te trajnost naliča na otvorenim prostorima [28, 39].

Derivati **celuloze** su nitroceluloza, acetilceluloza i celulozni acetobutirat. Naliči nastaju isparavanjem lako hlapivih otapala (razrjeđivača), pa se brzo suše na zraku. Nitroceluloza dobro prianja za metal, daje visoku tvrdoću filma i ima dobru podnošljivost s brojnim vrstama veziva. Kao loša svojstva ističu se niska elastičnost filma, neotpornost na UV zrake, kemikalije i otapala, kao i niska suha tvar u primjenjivoj viskoznosti. Da bi se postigla svojstva prihvatljiva za primjenu nitroceluloza se redovito koristi s omekšivačima i u kombinaciji s različitim smolama. Celulozni acetobutirat je uključen u mnoge premaze kao modificirajuće vezivo, ali se može koristiti kao osnovni stvaratelj filma. Najčešće se upotrebljava u premazima za metal za ubrzanje fizikalne faze sušenja, a poboljšava i otpornost premaza prema temperaturnom šoku. Primjenjuje se u metalik lakovima [28, 39].

Epoksidne smole su polieteri viševalentnih alkohola i fenola koji sadrže etilenoksidne (epoksidne ili oksiranske) prstene i slobodne OH-skupine, što omogućuje njihovo katalitičko ili termičko otvrdnjavanje daljnjim povećavanjem i umrežavanjem makromolekula, pri čemu često sudjeluju i drugi fenoli, poliamidi i poliuretani. Na osnovi epoksidnih smola proizvode se [5, 28]:

- jednokomponentna premazna sredstva koja se peku (s čistim epoksidnim ili s epoksidno-fenolnim vezivima), a neka od njih su vodorazrjeđiva,
- dvokomponentna premazna sredstva koja otvrdnjavaju katalitički ili pečenjem (npr. s epoksidnim i poliamidnim smolama s otapalom ili bez njega, s epoksidnim smolama i aminima itd.).

Posebno treba istaknuti epoksidno-esterska i epoksidno-katranska premazna sredstva. *Epoksidni esteri* nastaju iz smjesa epoksidnih smola i masnih kiselina koje najčešće potječu iz sušivih ulja, a obično im se dodaju i sikativi, kako bi se ubrzalo otvrdnjavanje umrežavanjem. Takvi se premazi suše na zraku ili peku. U *epoksidno-katranskim* premazima primjenjuje se smjesa epoksida i katranske smole koja zaostaje pri destilaciji katrana iz kamenog ugljena, a vrlo je jeftina. Epoksidno-katranski premazi redovito otvrdnjavaju umrežavanjem s poliamidima i aminima, pa su obično dvokomponentni. Neki su sušivi na zraku, a drugi se moraju peći. Epoksidni i epoksidno-esterski premazi podnose temperature do 120 °C, a postojani su u atmosferi i vodi, u kiselim i lužnatim vodenim otopinama, u tlu i u organskim otapalima. Epoksidno-katranski premazi imaju slična svojstva, ali nisu postojani u aromatskim otapalima. Epoksidni premazi vrlo dobro prijanjaju na sve podloge, čvrsti su i glatki. Dodatkom katrana povećava im se žilavost. Na suncu su epoksidni slojevi skloni kredanju uslijed djelovanja ultraljubičastih zraka koje rastvaraju vezivo. Ta pojava kvari izgled površine [5, 28].

Poliuretani (PUR) su smole s -NH·COO- skupinama u makromolekulama koje nastaju reakcijama između organskih spojeva s izocijanatnim radikalima —N=C=O i veševalentnih fenola, alkohola i drugih organskih spojeva sa skupinama -OH. Poliuretani se primjenjuju i modificirani sa sušivim uljima i alkidima, odnosno s katranskom smolom. Premazna sredstva na osnovi poliuretana mogu biti jedno ili češće dvokomponentna. Jednokomponentna su obično sredstva s poliuretanskim vezivima koja otvrdnjavaju djelovanjem vlage iz zraka, s posebno stabiliziranim vezivima koja otvrdnjavaju pečenjem > 85 °C ili s vezivima modificiranim sušivim uljima i alkidima, ili katranskom smolom.

Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentna sredstva od izocijanatnog i poliesterskog (ili poliesterskog) dijela koja reaktivno otvrdnjavaju u opne s lijepim izgledom (tj. s nijansom i sjajem) postojanim na suncu, otporne na abraziju i temperature do 170 °C [28].

Vinilne smole su termoplastični polimeri na osnovi monomera od supstituiranog etilena, tj. ugljikovodika s dva C-atoma spojena dvostrukom vezom. Često se primjenjuju i vinilne smole modificirane dodatkom nezasićenih poliestera, alkida, akrilata, fenoplasta čime se po potrebi mijenjaju svojstva premaza. Sušenje premaznih sredstava na osnovi čistih vinilnih veziva vrši se s isparavanjem otapala. Ova veziva otporna su samo do 70 °C, a premazi su postojani u atmosferi i vodi, te u kiselim i lužnatim otopinama [5, 28, 39].

Akrilatna veziva mogu biti termoplastična ili duromerna, a osnivaju se na polimerizatima akrilne kiseline, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, i njezinih derivata kao što su metakrilna kiselina, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, esteri navedenih kiselina i akrilnitril, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$. Premazna sredstva na osnovi termoplastičnih akrilata otvrdnjavaju isparavanjem otapala u slojeve dobrih mehaničkih svojstava i otpornosti na UV svjetlo, ali nisu otporni iznad ~ 70 °C. Postojani su u vodi i u razrijeđenim kiselinama i lužinama. Duromerni su slojevi tvrđi od termoplastičnih, ali su nešto manje postojani u kiselim i lužnatim otopinama. Akrilati čvrsto prijanjaju na metale, uključujući i Zn i Al [28].

Fenoplasti i aminoplasti daju duromerna veziva premaznih sredstava koja se zbog krhkosti redovito modificiraju kolofonijem, sušivim uljima, vinilnim i akrilatnim smolama, a često radi poboljšanja svojstava i alkidima te epoksidnim smolama. Fenoplasti se češće primjenjuju jer daju tvrđe premaze, otpornije na mehaničko trošenje, na grijanje (do 300 °C i više). Oni su nezapaljivi i postojani u atmosferi, vodi te u neoksidativnim kiselinama, lužnatim otopinama, ali su žućkasti, skloni tamnjenju na svjetlu i kredanju na zraku. Što se tiče tih svojstava, povoljniji su aminoplasti [5, 28].

Cinksilikati su boje koje stvaraju film kemijskim otvrdnjavanjem uz prisustvo vlage iz zraka. Najčešće se koriste kao radionička zaštita (shopprimer), jer podnose visoke temperature zavarivanja i imaju odlična antikorozivna svojstva. Svojstva cinksilikata su: izuzetna otpornost na atmosferilije, otpornost na organska otapala, izuzetna tvrdoća te temperatura otpornost do +400 °C. Neotporni su na kiseline i lužine (postojani su za medije s pH od 6 do 9) [40].

Bituminozni premazi (bitumeni) suše isparavanjem otapala, čvrsto prijanjaju na metale i građevinske materijale, postojani su u vodi i tlu te u slabo kiselim i slabo lužnatim otopinama, ali su otporni samo između -10 i 40 °C. Pri nižim temperaturama su krhki, a pri višim meki i ljepljivi. Bituminozne tvari potječu iz nafte ili ugljenog katrana (katranske smole). Sve su crne ili tamnosmeđe, pa nije moguća njihova primjena za premaze svjetlijih nijansi [28].

U tablici 6 su prikazana važnija kemijska i fizikalna svojstva pojedinog veziva premaza.

Tablica 6. Kemijska i fizikalna svojstva veziva premaza [38]

Vezivno sredstvo premaza	Svojstva							
	Postojanost nijanse i sjaja u atmosferijama	Mehanička postojanost	Toplinska postojanost	Otpornost na vodu	Otpornost na sol za otapanje leda (poledice)	Kemijska postojanost		
						- na kiseline	- na lužine	-na pare otapala
Alkid	±	±	-	±	-	±	-	±
Epoksidester	±	±	±	±	±	-	-	±
Uretanalkid	±	±	±	±	-	±	±	±
Poliakrilat	+	±	-	±	-	-	-	-
Polivinil	±	±	-	+	-	+	+	-
Klorkaučuk	±	±	-	+	+	+	+	-
Silikon	+	±	+	+	-	-	-	-
Silikat	±	+	+	+	+	-	-	+
2K-epoksid	-	+	±	+	+	±	+	+
2K-Poliurean	+	+	+	+	+	+	±	+
1K-Poliuretan FH	±	+	+	+	+	+	±	+
2K-Katran/Epoksid	-	+	±	+	+	+	+	-
1K-Katran/Poliuetan FH	-	+	±	+	+	+	+	-
+ visoka, ± srednja, - mala 2K – dvokomponenta veziva, 1K – jednokomponenta veziva, FH – veziva koja otvrdnjavaju pomoću vlage iz zraka								

4.2.2. Otapala

Otapala su hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pri tom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se ona mogu lako nanijeti na površinu materijala [12]. Redovito se radi o niskoviskoznim i lako hlapivim smjesama na osnovi alifatskih, aromatskih i kloriranih ugljikovodika, alkohola, ketona i estera. Iste organske kapljevine često služe i kao **razrjeđivači** za sniženje viskoznosti premaznih sredstva i kao otapala za njihova veziva.

Otapalo je dio boje koje se dodaje u boju pri proizvodnji, a razrjeđivač se po potrebi dodaje neposredno prije nanošenja [28]. Fizikalna svojstva učestalih otapala u bojama i lakovima su prikazana u tablici 7.

Tablica 7. Fizikalna svojstva učestalih otapala u bojama i lakovima [5, 41]

Grupa otapala	Naziv otapala	Hlapivost (prema eteru)	Destilacijski interval [°C]	Gustoća [g/cm ³]	Primjeri primjene
Alifatski ugljikovodici	Laki benzini	3,3	80-110	0,7-0,72	Nitro lakovi
	Benz. frakcije	~50	155-185	0,78	Dugouljni alkidi
Aromatski ugljikovodici	Toulen	6,1	110-111	0,863-0,865	Klor kaučuk, Akrilni premazi
	Ksilen	15	137-142	0,86-0,881	Vinili, Alkidi, Epoksi, PUR
	Aromati 100	50	165-180	0,875	PUR
	Aromati 150	145	185-207	0,896	PUR, Pečenjem sušivi lakovi
	Aromati 200	1000	226-285	0,99	Pečenjem sušivi lakovi
Alkoholi	Etanol	8,3	78	0,804	Etil-silkatni premazi
	Izopropanol	10,5	80-82	0,786-0,796	Nitro lakovi, PVB premazi
	Izobutanol	25	25	0,802	Epoksi
	Butanol	33	33	0,812	Epoksi
	Butil glikol	163	169-172	0,889-0,902	Nitro premazi, premazi na bazi vode
	Benzil alkohol	~1500	204-208	1,043-1,047	High solid epoksi
	Butil diglikol	~1500	228-232	0,952-0,956	PUR
Alkohol-keton	Diaceton alkohol	147	155-165	0,928-0,932	PUR
Keton	Aceton	2,1	55-56	0,789-0,792	Nitro lakovi
	Metil etil keton	2,6	79-81	0,9	Epoksi, PUR, Nitro lakovi
	Metil izobutil keton	6,7	114-117	0,8-0,804	PUR
Ciklički keton	Cikloheksanon	40	156	0,948	Nitro lakovi
Ciklički nezasićeni keton	Izoforon	230	215	0,923	Pečenjem sušivi lakovi (malo se koriste)
Ester	Etil acetat	2,9	74-78	0,898-0,902	Nitro lakovi, PUR
	Izobutil acetat	8,5	111-118	0,856-0,860	PUR
	Butil acetat	12	124-128	0,878-0,881	PUR
	Amil acetat	13	135-140	0,876	PUR

Alifatski ugljikovodici su organski spojevi isključivo od ugljika i vodika. Dobro otapaju mineralna ulja, masna ulja (osim ricinusovog), voskove i prafin. U industriji boja najviše se upotrebljavaju *benzini* i to kao otapala ili razrjeđivači za uljne boje, alkidne smole, klor kaučuk, katrane, bitumene i neke vinil klorid kopolimere [5].

Aromatski ugljikovodici imaju veću sposobnost otapanja. Otapaju ricinusovo ulje, uljem modificirane alkidne smole, uljem modificirani stiren, zasićene poliesterske smole, polistiren, poliakrilat. Koriste se također kao razrjeđivači otopina, celuloznih etera i estera. Imaju prstenastu strukturu [5].

Alkoholi se od ugljikovodika od kojih se izvode razlikuju samo po jednoj hidroksilnoj skupini, no i to je dovoljno da imaju bitno različita svojstva. Najzastupljeniji u proizvodnji boja je *butanol* koji ima odličnu sposobnost otapanja većine prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja, poboljšava razrjeđivanje otopine nitroceluloze s neotapalima, povoljno djeluje na razlijevanje, sprečava efekt maglenja. *Propanol* spada u lako hlapive alkohole i služi za vlaženje nitroceluloze (pri transportu i rukovanju), a također i kao otapalo u nitro lakovima. *Benzilni alkohol* je teškohlapiv i otapa celulozne estere i etere, masti, ulja i alkidne smole. U malim količinama služi za povišenje sjaja i bolje razlijevanje, a djeluje kao omekšivač u zrakosušivim lakovima. *Cikloheksanol* je također teško hlapivi alkohol i koristi se u nitro lakovima i uljnim bojama. Usporava sušenje, sprječava maglenje, te poboljšava razlijevanje i povišuje sjaj. Predstavnik glikola je *butil glikol* koji je neutralna, bezbojna tekućina vrlo blagog mirisa. Spada u grupu dvovalentnih alkohola. Miješa se sa vodom i organskim otapalima, pa mu je primjena vrlo velika [5].

Esteri su bistro, bezbojne tekućine često ugodnog, voćnog mirisa. Najvažniji esteri u proizvodnji boja i lakova su acetati. Etil-acetat ima značajnu primjenu kod brzosušivih lakova, a butil-acetat se smatra najvažnijim umjereno hlapivim otapalom u industriji boja. Njegova hlapivost je dovoljno visoka da ishlapi brzo iz boje, ali dovoljno niska da spriječi kratere, maglenje i nedostatke u razlijevanju [5].

Ketoni su bistro bezbojne vrlo pokretne tekućine, karakterističnog mirisa. Niži ketoni otapaju polarne smole, masti, ulja i manje polarne tvari. Viši ketoni naročito dobro otapaju nepolarne smole, polimere i kopolimere. Aceton je predstavnik s odličnim svojstvom otapanja velikog broja polarnih veziva, a vrlo visoka hlapivost mu daje važno mjesto u brzo sušivim nitro lakovima. *Metil izobutil keton* otapa velik broj prirodnih i sintetskih smola i njegovim korištenjem se postižu važna svojstva kao što su dobro razlijevanje i viši sjaj, a kod nitro lakova poboljšava otpornost na maglenje. *Cikloheksanon* vrlo dobro otapa nitrocelulozu, kolofonij, šelak alkidne smole, klor kaučuk, masti, ulja, voskove itd. *Izoforon* je netopiv u vodi, a otapa velik broj prirodnih i sintetskih veziva. Povišuje sjaj, poboljšava razlijevanje, prijanjanje i kvašenje. Koristi se kod zrakosušivih i pečenih lakova [5].

4.2.2.1. Ekološka regulativa

Pri hlapljenju otapala u zrak, otpuštaju se pare koje su štetne za zdravlje ljudi i vrlo zapaljive, tako da postoji opasnost od eksplozije. Današnja tendencija je da se otapala zamjenjuju vodom. U Republici Hrvatskoj, 1. ožujka 2007. g. na snagu je stupila Uredba o graničnim vrijednostima emisija (GVE) onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora (NN **21/07**), u kojoj se propisuju postupci postupanja s otapalima u skladu s direktivom Solvent Emission Directive (EU **Directive 1999/13/EC**) iz 1999. g. Tom uredbom ispunjen je zahtjev homologiziranja s Europskom direktivom o otapalima. EU direktiva o otapalima propisuje graničnu potrošnju otapala i pripravaka koji sadrže otapala kroz godinu dana za svaku industriju posebno. Tako za bojenje metalnih površina, ako godišnja potrošnja otapala iznosi više od 15 tona, dotično industrijsko postrojenje potpada pod zakonsku regulativu direktive o otapalima i mora izraditi Program smanjivanja emisija te postići ciljne emisije najkasnije do 31. prosinca 2015. g. Direktiva predviđa redukciju upotrebe otapala propisujući shemu postupaka, pomoću kojih bi se postupno (u bližoj budućnosti) smanjile te količine. Opisani postupci govore o postupnoj zamjeni boja s većim sadržajem suhe tvari (manje otapala), a u konačnici zamjeni klasičnih boja sa suhim praškastim bojama i bojama na bazi vode [42, 43]. U tablici 8 su dane GVE hlapivih organskih spojeva kod procesa premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima.

Tablica 8. GVE hlapivih organskih spojeva kod procesa premazivanja u različitim industrijskim djelatnostima [42]

Aktivnost (prag potrošnje otapala u t/god.)	Donja granična vrijednost potrošnje otapala (t/god.)	Granična vrijednost emisije u otpadnim plinovima (mg C/m ³) ^{e/}	Granična vrijednost fugitivnih emisija HOS-eva (% unosa otapala)
Nova i postojeća postrojenja: ostalo premazivanje, uključujući metal, plastiku, tekstil,	5 – 15	100 ^{a/ b/}	25 ^{b/}
tkanine, foliju i papir (ne i tiskanje s papirnih valjaka na tkanine) (> 5)	> 15	50/75 ^{a/ b/ c/ d/}	20 ^{b/}
Nova i postojeća postrojenja: premazi za drvo (> 15)	15 – 25	100 ^{a/}	25
	> 25	50/75 ^{c/}	20

^{a/}GVE u otpadnim plinovima odnosi se na nanošenje premaza i sušenje u kontroliranim uvjetima.
^{b/}Ako za premazivanje nije moguće postići kontrolirane uvjete (izgradnja brodova, premazivanje zrakoplova itd.), postrojenje može biti izuzeto od obveze poštivanja ovih vrijednosti te se mora postupati prema programu smanjivanja emisija iz članka 98. stavka 1. ove Uredbe.
^{c/}Prva se vrijednost odnosi na procese sušenja, druga na proces nanošenja premaza.
^{d/}Ako se u premazivanju tekstila koriste metode koje omogućuju ponovnu uporabu oporabljenih otapala, granična vrijednost je 150 mg C/m³ za sušenje i premazivanje zajedno.
^{e/}GVE u otpadnim plinovima na ispustu, izraženo kao ukupni organski ugljik (C).

4.2.3. Pigmenti

Pigmenti su organske ili anorganske, obojane ili nebojane, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana, koje su obično već u proizvodnji raspršene u premaznom sredstvu, čime se postiže neprozirnost i obojenje naliča, a redovito se poboljšava i njihovo zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo i grijanje te mehanička svojstva [28, 38].

Mogu biti dekorativni (za pokrivne premaze), antikorozijski i pigmenti koji imaju obje funkcije. S obzirom na mehanizam zaštitnog djelovanja postoje aktivni (temeljni premaz) i inertni (u svim premazima) zaštitni pigmenti. Aktivnost zaštitnih pigmenata osniva se na inhibiciji korozije, pasivaciji površine, na katodnoj zaštiti metalne podloge, te neutralizaciji kiselih tvari iz okoline, dok se inertnost osniva na barijernom učinku. Tablica 9 prikazuje svojstva i mehanizam djelovanja značajnijih pigmenata.

Tablica 9. Svojstva značajnijih pigmenata [12]

Pigment	Sastav	Mehanizam djelovanja	Primjena
olovni minij (crveni minij)	Pb ₃ O ₄	pasivira željezo	temeljni premaz u zaštiti željeza
olovni sulfat	PbSO ₄	inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje	otporan je prema vodi pa se upotrebljava za podvodne boje
bazični olovni karbonat (olovno bjelilo)	PbCO ₃ , Pb(OH) ₂		primjenjuje se za pokrivne premaze koji su izloženi vlažnoj atmosferi jer slabo bubri, jako osjetljiv prema H ₂ S i SO ₂ jer se stvara crni PbS
olovni kromat	PbCrO ₄	djeluje pasivirajuće na željezo	dodaje se temeljnom premazu
olovna glađ	PbO	ima slaba zaštitna svojstva	upotrebljava kao dekorativni pokrivni pigment
olovni suboksid	Pb ₂ O		za temeljni i zaštitni premaz
cinkovi kromati		djeluju pasivirajuće na željezo, aluminij i magnezij	postaju sve značajniji zaštitni pigmenti i postepeno zamjenjuju olovni minij
cinkovo bjelilo	ZnO	ima neutralizirajuće djelovanje i dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo čime štiti vezivo od razaranja	
cink u prahu		katodno štiti čeličnu površinu	dodaje se temeljnom premazu
željezni oksid	Fe ₂ O ₃	barijerno štiti površinu	upotrebljava u temeljnom premazu za zaštitu predmeta u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji
titanov dioksid	TiO ₂		bijeli pigment, inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima
silicijev karbid	SiC		za zaštitu predmeta u kiselinama i dimnim plinovima
crni pigmenti	ugljen, čađa, grafit		upotrebljavaju se kao pigmenti za toplostalne boje

4.2.3.1. Anorganski pigmenti

Bijeli pigmenti se koriste u formulacijama kako bi premazu dali neprozirnost i svojstvo raspršivanja svjetla. To su titan (IV) oksid TiO_2 , olovno bjelilo ili bazični olovni karbonat, cinkov (II) oksid (ZnO), cinkov (II) sulfid i litopon.

TiO_2 se javlja u dvije kristalne modifikacije, *rutil* i *anatasa*, i njegovim otkrićem, potrošnja ostalih bijelih pigmenata je znatno smanjena. Glavni razlog tomu je indeks loma, koji je kod anatasu 2,5, kod rutila 2,8, dok se kod drugih navedenih bijelih pigmenata, kreće od 1,94 do 2,37. Veća razlika u indeksu loma između pigmenta i medija u kojem je dispergirani daje veći efekt pokrivenosti. Nedostatak TiO_2 pigmenta je njegova sklonost *kredanju*. Kredanje je stvaranje labavih pigmentnih čestica kod premaza izloženih vanjskim utjecajima, što je posljedica erozije veziva fotodegradacijom [5].

Pigmenti željeznog oksida (prirodni i sintetski) su inertni pigmenti koji blokiraju difuziju tvari kroz pore premaza. Odlikuju se izvanrednom otpornošću. Od prirodnog željeznog oksida u primjeni su crveni (hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), žuti (goetit, $\text{FeO}(\text{OH})$), smeđi (magemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i crni (magnetit, Fe_3O_4) pigmenti. Crveni željezni oksid se koristi uglavnom u uljima, lakovima, alkidnim premazima te u epoksidnim shopprimerima, za željezo i čelik. Sintetskim putem su dobiveni pigmenti veće kemijske čistoće te transparentni željezno oksidni pigmenti koji se primjenjuju danas u lazurama i metalik autolakovima [5, 44].

Olovni i kromatni pigmenti su prije bili često korišteni kao inhibitori pigmenti koji pasiviraju metalnu površinu, ali danas se izbjegavaju zbog toksičnosti. Premazi koji sadržavaju takve pigmente moraju biti posebno označeni [13].

Metalni cink se zbog svojeg galvanskog djelovanja upotrebljava primarno u temeljnim premazima za željezo. Podloga mora biti očišćena mlazom abraziva kako bi se ostvario što bolji kontakt metala podloge i cinka. Cinkom bogati premazi sadržavaju čak 92–95% cinka u vezivu.

Aluminijski listići su inertni pigmenti, koji zbog svojeg oblika i orijentacije paralelne s površinom premaza, predstavljaju prepreku za tvari koje difundiraju kroz pore premaza prema metalnoj površini. Premazi s aluminijskim listićima imaju široku primjenu, uključujući industrijsku i morsku atmosferu. Aluminijski pigmenti dolaze u obliku paste.

Listići nehrđajućeg čelika su inertni pigmenti dobre kemijske i termalne otpornosti, koji sprečavaju difuziju kroz pore premaza. Koriste se u premazima za brodske spremnike u kojima se prevoze jestiva ulja, za dalekovodne stupove u jako agresivnim sredinama, u nuklearnim elektranama te za ispušne sisteme trkaćih automobila [13].

Čađa zauzima poseban položaj među pigmentima i punilima zahvaljujući kemijskom sastavu (ugljik, C) i koloidalnoj strukturi. Čađa apsorbira UV zračenje i vidljivi dio spektra. S većinom veziva je najstabilniji pigment u vanjskim uvjetima. Proizvodi se postupkom djelomičnog izgaranja ili cijepanja zemnog ulja ili prirodnog plina. Ovisno o procesu kojim se proizvodi, razlikuje se u veličini čestica i intenzitetu „crnoće“. Najsitnije čestice (5-15 nm) daju najintenzivniju boju, dok krupnije čestice veličine i do 0,5 µm imaju manji intenzitet crnoće pa se koriste za sive nijanse [5].

4.2.3.2. Organski pigmenti

Azo pigmenti su najzastupljenija grupa organskih pigmenata (80% od svih proizvedenih pigmenata), jer omogućuju širok niz jeftinih „živih“ boja prihvatljivih svojstva. Karakteristična za te pigmente je azo grupa $-N = N-$. Tu spadaju žuti, narančasti i crveni pigmenti, s velikim brojem međunijansi. Stabilnost na vanjske uvjete je punim tonovima dosta dobra, dok je u pastelnim bojama lošija [5].

Ftalocijanin pigmente karakterizira odlična svjetlostalnost, intenzitet, kemijska otpornost, toplinska stabilnost i izuzetno visoka moć bojenja. Ograničeni su na plavi i zeleni dio vidljivog spektra. Bakreni ftalocijanin je glavni pigment koji pripada toj grupi, a postoji u dvije kristalne modifikacije α – stabilniji oblik s crvenim tonom plave boje i β – oblik s zelenim tonom plave boje. Obično se kombiniraju s drugim pigmentima, osobito s TiO_2 i žutim pigmentima, kako bi se dobile jake plave i zelene nijanse [5].

Kinakridon pigmenti se primjenjuju u visokokvalitetnim premazima. Njihova značajnija svojstva su „nekrvarenje“ toplinska i kemijska otpornost te svjetlostalnost. Na tržištu se nalaze kao narančasti, crveni, kestenasti i ljubičasti pigmenti [5].

4.2.4. Punila

Punila su bijele ili slabo obojene anorganske tvari netopive u primijenjenom mediju. U premaze se dodaju zbog poboljšavanja mehaničkih svojstava, mazivosti i svojstava tečenja, zbog povišenja i sniženja sjaja i zbog poboljšanja svojstva barijere filma tj. zbog otpornosti filma prema difuziji vode i agresivnih plinova. Dobivaju se ili iz prirodnih minerala ili sintetskim taloženjem iz vodenih otopina. Prema kemijskom sastavu mogu se razvrstati u sulfite, karbonate, okside i silikate [5, 28].

4.2.5. Aditivi

Aditivi su tvari koje uključene u formulaciju premaza unatoč malom udjelu imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi se spriječili nedostaci u premazima (npr. pjena, loše razlijevanje, sedimentacija) ili da daju specifična svojstva (npr. klizavost, vatrousiporenje, svjetlostabilnost) koja se inače dosta teško postižu. Kod dodavanja aditiva, mora se paziti na njihovu koncentraciju jer ukoliko je ona veća, imaju više nus-pojava koje su itekako nepoželjne. Prema nedostatku na koji djeluju, aditivi se mogu podijeliti na [5]:

- okvašivači i disperzanti,
- reološki aditivi,
- antipjeniči,
- aditivi za poboljšanje izgleda površine,
- sušila i katalizatori,
- konzervansi,
- svjetlosni stabilizatori,
- korozijski inhibitori.

Disperzanti / okvašivači su aditivi koji imaju ulogu dispergirati pigmente i punila u tekućem mediju u smjesi otapala i veziva. Oni omogućuju lakše kvašenje i bolje dispergiranje, a kasnije stabilnost pri disperziji. Jedan od najpoznatijih klasičnih disperzanata je soja-lecitin (iz soje), koji je ekološki i jestiv, pa se također primjenjuje i u prehrambenoj industriji. Koristi se u nekim bojama koje nisu toliko zahtjevne, iako ga neki proizvođači koriste za standardni asortiman.

Katalizatori su aditivi koji ubrzavaju reakciju umrežavanja. Jedan od klasičnih umreživača je paradol sumporna kiselina, odnosno sol sumporske kiseline koja ubrzava tu reakciju umrežavanja.

Sušila i sredstva protiv koženja su aditivi koji se dodaju u boje koje suše oksidativnim putem i koje imaju tendenciju sušenja na površini već u samoj ambalaži.

Kod same proizvodnje i miješanja, tzv. dispergiranja na mlinovima, također dolazi do stvaranja pjene, tj. ugradnje zraka, pa je potrebno koristiti određene aditive protiv stvaranja pjene, tzv. otpjenjivače i odzračivače.

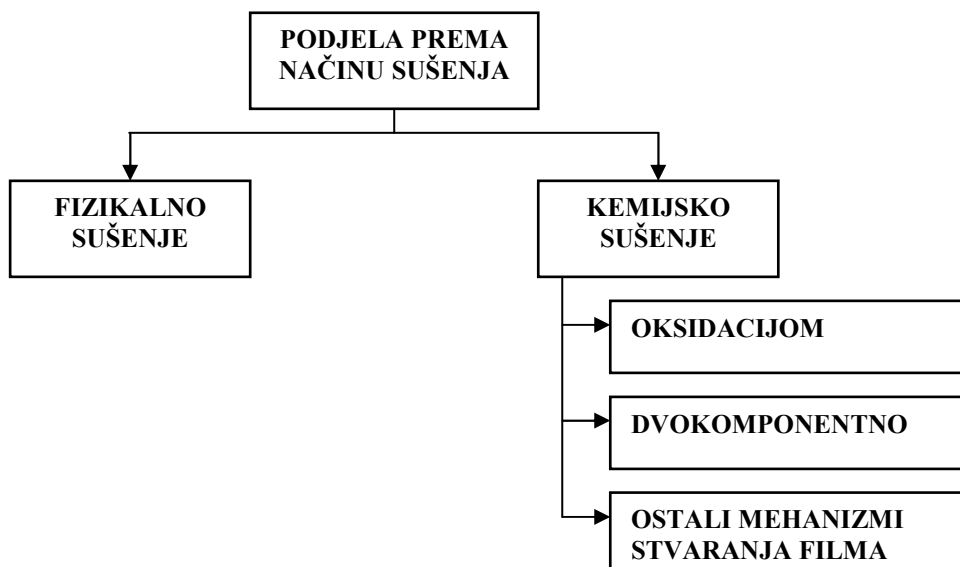
Aditivi za regulaciju površine su sredstva za razvijanje, za povećanje glatkoće, za poboljšanje općeg izgleda površine, a po sastavu su na bazi silikona.

4.3. Klasifikacija premaza

Glavni načini razvrstavanja premaznih sredstava su [28]:

- prema sastavu, pri čemu se podjela obično osniva na vrsti veziva, ali katkad i na vrsti pigmenta, odnosno razrjeđivača otapala,
- prema osnovnoj svrsi (sredstva za zaštitu od korozije, od mehaničkog oštećivanja, od požara, od biološkog obraštanja, sredstva za dekoraciju, za električnu izolaciju itd.),
- prema izgledu (bezbojne i različito obojene, mutne i sjajne),
- prema podlogama na koje se nanose (crni i obojeni metali, beton, drvo itd.),
- prema broju sastojaka koji se miješaju prije nanošenja (jedno, dvo, višekomponentna premazna sredstva),
- prema ulozi u premaznom sustavu (temeljna, međuslojna i pokrivna premazna sredstva, kitovi itd.),
- prema mehanizmu sušenja (fizičko isparavanje razrjeđivača/otapala, odnosno kemijsko otvrdnjavanje reakcijama u vezivu ili s vezivom).

S tehničkog pogleda najzanimljivija podjela je prema mehanizmu sušenja, na fizičko sušenje i kemijsko otvrdnjavanje (slika 19).



Slika 19. Podjela premaza prema načinu sušenja

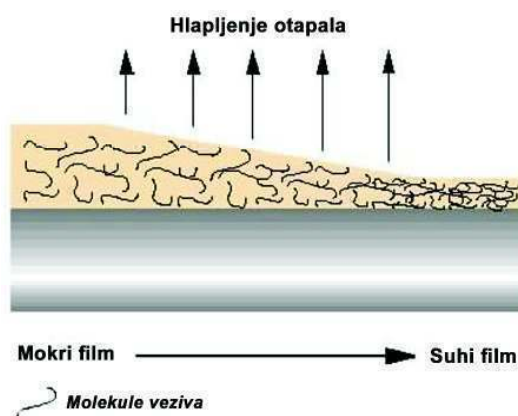
4.3.1. Fizičko sušenje

Kod fizički sušenih boja, filmovi se formiraju hlapljenjem otapala. Kako je hlapljenje otapala fizička pojava, ove boje se nazivaju fizički sušene. Fizikalno sušenje se odvija u tri faze [5, 28, 40]:

- Faza 1 – brzo hlapljenje otapala s površine. Posljedica toga je povećanje koncentracije polimera, a u skladu s tim smanjenje aktivne površine isparavanja.
- Faza 2 – hlapljenje otapala difuzijom kroz slojeve koncentrirane polimerne otopine. To rezultira daljnjim povećanjem koncentracije polimera, a iz toga slijedi nepokretnost prisutnih makromolekula.
- Faza 3 – hlapljenje preostalog otapala u filmu.

Nakon ove tri faze konačno se stvara polimer, suh na prašinu. Postupak stvaranja filma vođen je isključivo hlapljenjem otapala, što znači da je za ovu vrstu sušenja izbor otapala jako bitan. Fizikalnim načinom suše visokomolekularni termoplastični polimeri: nitroceluloza, klorkaučuk, termoplastične akrilne smole, vinilne smole i bitumeni. Fizikalno suše boje na bazi otapala i boje na bazi vode.

Boje na bazi otapala – veziva su prirodna i sintetska, rastvaraju se u otapalu. Otapalo hlapi, a molekule veziva se isprepliću i privlače na površinu (slika 20).



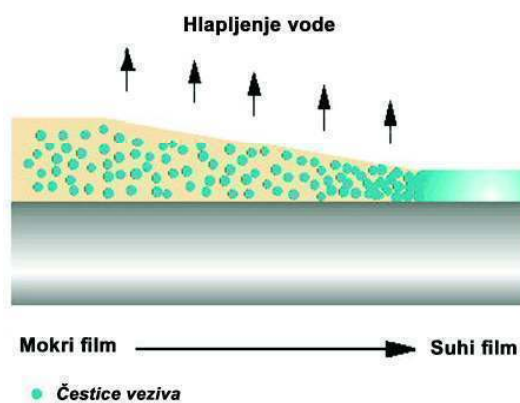
Slika 20. Formiranje filma kod boja na bazi otapala [40]

Svojstva boja na bazi otapala [40]:

- Reverzibilnost tj. premaz je godinama nakon nanošenja topiv u vlastitom ili jačim otapalima. Molekule otapala prodiru između molekula veziva, razdvajaju ih te rastvaraju vezivo.

- Osjetljivost na otapala, prema gore navedenom, ovakve boje nisu otporne na vlastita ili jača otapala.
- Temperaturna neosjetljivost za formiranje filma.
- Termoplastičnost tj. fizički sušivi premazi postaju mekani pri povišenim temperaturama.
- Odlična svojstva boje kao podloge pri nanošenju novog sloja "recoatability".

Boje na bazi vode – čestice veziva su dispergirane u vodi. Voda hlapi, čestice veziva dolaze međusobno u kontakt, deformiraju se te potom spajaju (što je potpomognuto snažnim vezivnim sredstvima na bazi otapala, tzv. koalescentima) sve dok se na površini ne formira kontinuirani film (slika 21).



Slika 21. Formiranje filma kod boja na bazi vode [40]

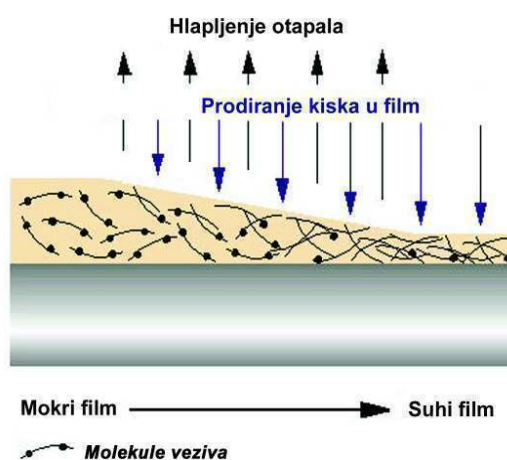
Svojstva boja na bazi vode [40]:

- Reverzibilnost do određenog stupnja. Pomoćna veziva na bazi otapala, jednake ili veće moći otapanja, mogu ponovno otopiti film boje, dok samo dodavanje vode neće rezultirati ponovnom disperzijom filma boje. Ponovna disperzija filma boje nije moguća.
- Osjetljivost na otapala, prema gore navedenom, otapala slična ili jača od vezivnih sredstava moći će oštetiti premaz.
- Temperaturna osjetljivost za formiranje filma. Minimalna temperatura stvaranja filma, pri kojoj će čestice veziva biti u mogućnosti vezivati se jedna za drugu, obično iznosi 5 °C ili nešto više, a minimalna temperatura aplikacije je 10 °C.
- Termoplastičnost, kao i kod boja na bazi otapala.
- Odlična svojstva boje kao podloge pri nanošenju novog sloja "recoatability".

4.3.2. Kemijsko sušenje

4.3.2.1. Oksidacijsko sušenje

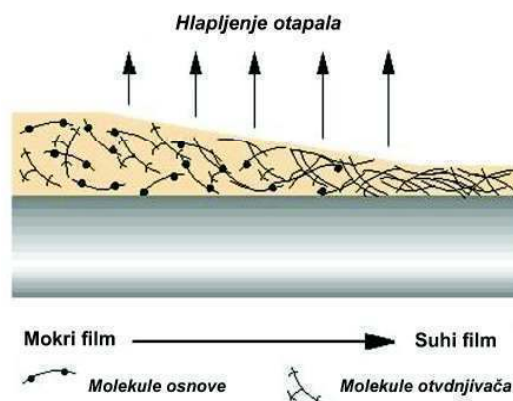
Film nastaje hlapljenjem organskog ili vodenog otapala i reakcijom kisika i veziva koji stvara konačan film (slika 22). Ovoj vrsti sušenja podvrgnuta su ulja bilo kao samostalna veziva ili kao modifikacija u nekim složenijim vezivima. Vrijeme sušenja ovisi o temperaturi. Reakcija kisika i veziva pri nižim temperaturama je puno sporija nego kod normalnih temperatura. Zbog sporosti reakcije koriste se katalizatori koji ubrzavaju stvaranje filma. Oksidacijski suše alkidi, uretan-alkidi i epoksi-esteri [5, 28, 40].



Slika 22. Formiranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju, reakcija s kisikom [40]

4.3.2.2. Dvokomponentno sušenje

Boje koje suše na ovakav način se sastoje od osnove (baze) i sredstva za otvrdnjavanje (komponente). Film nastaje hlapljenjem otapala, ako je prisutno i naknadnom kemijskom reakcijom između veziva i sredstva za otvrdnjavanje. Osnova i sredstvo za otvrdnjavanje se zamiješaju neposredno prije upotrebe. Ovim postupkom otvrdnjavaju epoksidi, epoksi-vinili, epoksi-akrili, PUR poliesteri, PUR akrilne smole, PUR epoksi smole, PUR polieteri [5, 28, 40]. Formiranje filma kemijskim otvrdnjavanjem je prikazano na slici 23.



Slika 23. Formiranje filma pri kemijskom otvrdnjavanju [40]

4.3.2.3. Druge polimerizirajuće reakcije

Film nastaje djelovanjem veziva s vlagom u okolini (jednokomponentni poliuretan), s ugljičnim dioksidom u zraku (silikati) ili lančanom reakcijom polimerizacije nekoliko sati pri povišenim temperaturama od otprilike 200 °C (silikon) [5, 28, 40].

Svojstva boja koje kemijski otvrdnjavaju [40]:

- Nereverzibilnost, npr. suhi-kemijsko otvrdnjeni premaz nije topiv.
- Otpornost na otapala (direktna posljedica nereverzibilnosti).
- Ovisnost formiranja filma o temperaturi aplikacije, tj. postoji temperaturna granica ispod koje ne dolazi do polimerizirajuće reakcije.
- Postojanost na visoke temperature, tj. film boje se ne deformira pri višim temperaturama (otvrdnjeni film nije termoplastičan).
- Nanošenje novog sloja boje "recoating" mora se izvršiti prije nego što se završi potpuno otvrdnjavanje prijašnjeg sloja. Ako je otvrdnjavanje bilo završeno, potrebno je mehanički ohrapaviti površinu radi boljeg prijanjanja novog sloja boje.

4.4. Osnovni koncept zaštite premazima

4.4.1. Zaštitni učinak premaza

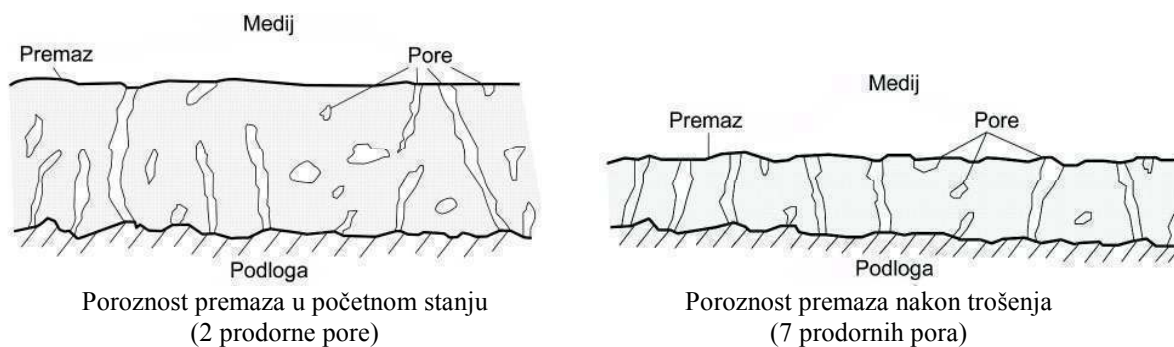
Premazi najčešće služe [44]:

- za *zaštitu podloga*, tj. metalnih i nemetalnih konstrukcijskih materijala od korozije (kemijskog razaranja) i od drugih vrsta oštećivanja djelovanjem medija i/ili
- za postizanje estetskog učinka (*dekorativni premazi*).

Dekoratívni premazi također moraju djelovati zaštitno, jer trajnost dekorativnog učinka može se osigurati samo ako je sam premaz stabilan uz dane okolnosti i ako dovoljno dugo štiti podlogu. Postoje i mnogi specijalni premazi (npr. antivegetativni i protupožarni premazi) kojima glavna svrha nije ni dekoracija ni zaštita, ali je trajnost ostvarivanja glavne namjene moguće postići jedino kad su sami premazi stabilni i kad djeluju zaštitno na podlogu.

Zaštitni učinak uvelike ovisi o debljini i poroznosti premaza, pri čemu su ta dva svojstva redovito u sprezi. Smanjenjem debljine pri trošenju premaza opada njegova zaštitna sposobnost zbog povećane *poroznosti*, dok s povećanom debljinom premaza opada prodorna poroznost i propusnost sloja. S druge strane, tehnički je nemoguće postići jednoličnu početnu debljinu premaza po čitavoj površini podloge, osobito ako na njoj ima izrazitih izbočina i udubina, oštih bridova i nepristupačnih mjesta. Na takvim se mjestima redovito radi o smanjenoj debljini premaza, što uvelike utječe i na lokalni zaštitni učinak [44].

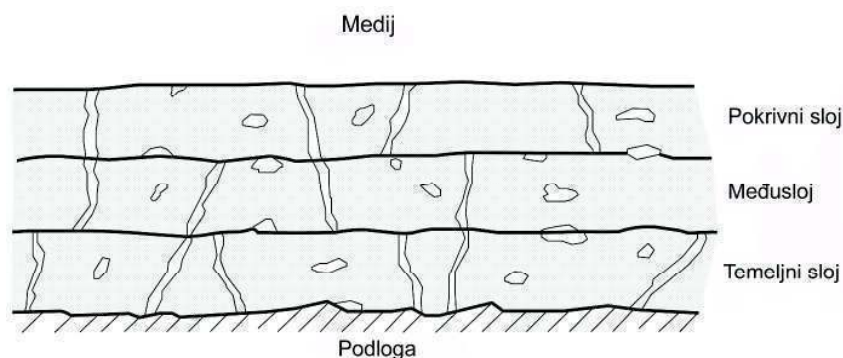
Postojanje pora (sitnih šupljina) u premazu je neizbježno, pri čemu treba razlikovati površinske pore (sitne udubine), unutarnje pore (u premazu) i *prodorne* pore koje se protežu od površine premaza do podloge i bitno smanjuju zaštitnu sposobnost. Unutarnje pore koje dopiru do podloge otkrivaju se trošenjem premaza i postaju prodorne tako da istrošeni premaz sve slabije štiti konstrukcijski materijal (slika 24).



Slika 24. Poroznost premaza

Poroznost se naglo smanjuje povećanjem broja slojeva u sustavu premaza, jer je mala vjerojatnost da se prodorna pora temeljnog sloja nastavlja u sljedećem sloju tako da tro- i višeslojni premazi skoro uopće nemaju prodornih pora. Slika 25 prikazuje 3-slojni sustav premaza bez ijedne zajedničke prodorne pora unutar sustava. Treba naglasiti da se pri nanošenju višeslojnih premaza za svaki sloj moraju odabrati lako uočljive, različite nijanse, kako bi se osiguralo potpuno prekrivanje prethodnog sloja.

Valja dodati da je uz potrebnu debljinu i neporoznost, za kakvoću premaza bitna i čvrstoća prianjanja (adhezija) na podlogu. Uz nisku adheziju lako se odljušti čak i neistrošeni premaz, npr. već i pri malom smičnom naprezanju, dok elektrokemijska korozija metala ispod premaza izaziva njegovo mjehuranje, što ubrzava daljnju koroziju.

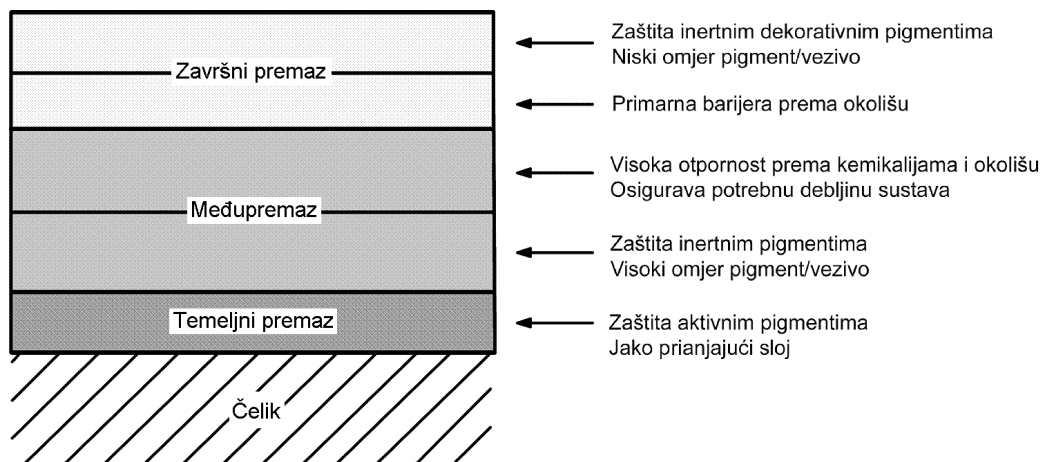


Slika 25. Izbjegavanje prodorne poroznosti 3-slojnim premazom

4.4.2. Sustav premaza

U višeslojnom sustavu (slika 26), premazi se prema namjeni dijele na:

- *temeljne premaze* – osiguravaju adheziju na podlogu i sprečavaju koroziju,
- *međupremaze* – daju neprozirnost, povećavaju debljinu filma i poboljšavaju zaštitni učinak sustava,
- *završne premaze* – zadovoljavaju zahtjeve u vezi nijanse boje, sjaja, lakoće čišćenja, otpora na abraziju, te štite prethodne premaze od utjecaja okoline (vode, zagađene atmosfere, itd.).



Slika 26. 5-slojni nepropustan sustav premaza

Temeljni premazi se nanose izravno na metale (ali i druge supstrate), pri čemu moraju osigurati dobru prionjivost na podlogu i zaštitu od korozije. Zaštita se ostvaruje *pasivno* kao film koji odvaja konstrukcijski metal od korozivnog medija i *aktivno* kočeći ionizaciju metala podloge, i to *inhibicijom*, *neutralizacijom* agresivnih sastojaka medija ili *katodnom zaštitom*.

Aktivna zaštita metala od korozije temeljnim premazima osniva se na djelovanju pigmenata, koji u pravilu čine 80 i više masenih % takvog premaza. Da bi se osigurala djelotvornost antikorozivnih pigmenata, poželjno je da oni budu što bliže ili čak u neposrednom kontaktu s metalnom podlogom, pa se temeljni premazi na metale često nanose postupcima koji omogućuju *utrljavanje* premaza u udubine površine podloge (npr. kistovima). Temeljni premazi moraju biti kompatibilni s velikim brojem pokrivnih premaza te omogućiti dugi vremenski interval premazivanja. Do nanošenja pokrivnog premaza može proći i nekoliko mjeseci, pa moraju biti otporni na atmosferilije [14, 44].

Značajke temeljnog premaza jesu [14]:

- prionjivost - jaka veza s podlogom
- kohezija – velika čvrstoća sloja
- inertnost – jaka otpornost na koroziju i kemikalije
- vezivanje s međupremazom – jaka veza s međupremazom
- elastičnost – da prati dilataciju podloge

Međupremaz se može sastojati od jednog ili više slojeva, a predstavlja vezu između temeljnog i završnog premaza. Mora dobro prijanjati na temeljni premaz, a isto tako činiti dobru osnovu za prijanjanje završnog premaza. Zaštitno svojstvo ostvaruje se uglavnom preko listićavih pigmenata koji se slažu paralelno s površinom i otežavaju prodor vlage i kisika do podloge. Međupremazi služe i kao povezni slojevi (eng. *tie coat*) između antikorozijskih premaza i premaza posebne namjene, kao što su to protuobraštajne boje.

Glavna svrha međupremaza je osigurati [14]:

- potrebnu debljinu sustava premaza,
- jaku kemijsku otpornost,
- nepropusnost na vlagu,
- povećani električni otpor,
- jaku koheziju,
- jaku vezu između temeljnog i završnog sloja.

Završni premaz se nanosi povrhu prijašnjih (ranije nanesenih) slojeva i daje tražene karakteristike površine kao što su nijansa boje, stupanj sjaja, izgled i otpornost na vanjske utjecaje. Manje je debljine od međupremaza, ali zbog visokog udjela veziva ima veću gustoću i tvori čvrsti sloj. Osim zaštitne funkcije, završni premazi mogu imati i specijalnu namjenu, kao što je sprečavanje obraštanja podvodnih dijelova konstrukcija, širenja požara ili pak onemogućavanje sklizanja [14, 44].

Glavne funkcije završnog premaza jesu [14]:

- osigurati otpornost sustava premaza,
- tvoriti prvu barijeru prema utjecajima okoline,
- osigurati otpornost na kemikalije, vodu i različite vremenske uvjete,
- osigurati otpornost na trošenje,
- osigurati lijepi izgled.

4.4.3. Mehanizam zaštitnog djelovanja premaza

Premaz je materijal koji je nakon nanošenja na podlogu stvorio čvrsti film. Iako se na prvi pogled čini kako premazi samo odvajaju metal od okoline i tako ga štite od korozije, mehanizam zaštite je mnogo kompliciraniji i funkcionalniji. Premazi ostvaruju zaštitnu funkciju preko tri glavna principa dodavanjem odgovarajućih pigmenata [45, 46]:

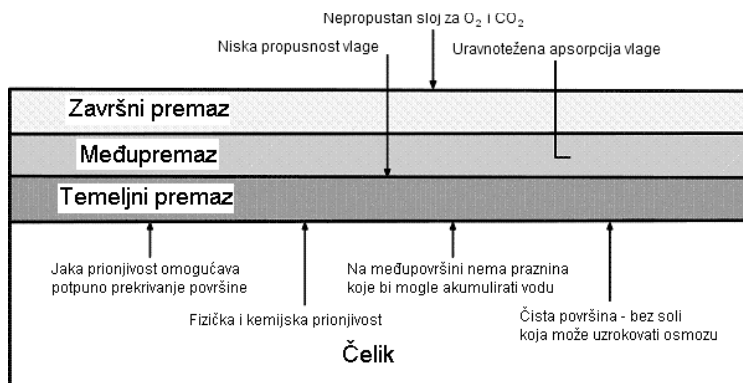
- Učinak barijere
- Učinak inhibitora
- Galvanski učinak

4.4.3.1. Učinak barijere

Učinak barijere se postiže primjenom debelih premaza (od 250 do 500 μm) s vrlo niskom propusnosti na vodu. Stvara se barijera koja zadržava nabijene ione i usporava prodor vode i kisika prema površini (slika 27). Zbog svojih svojstava nepropusnosti, učinak barijere je prvi i često jedini izbor zaštite premazima za čelik koji je neprekidno uronjen.

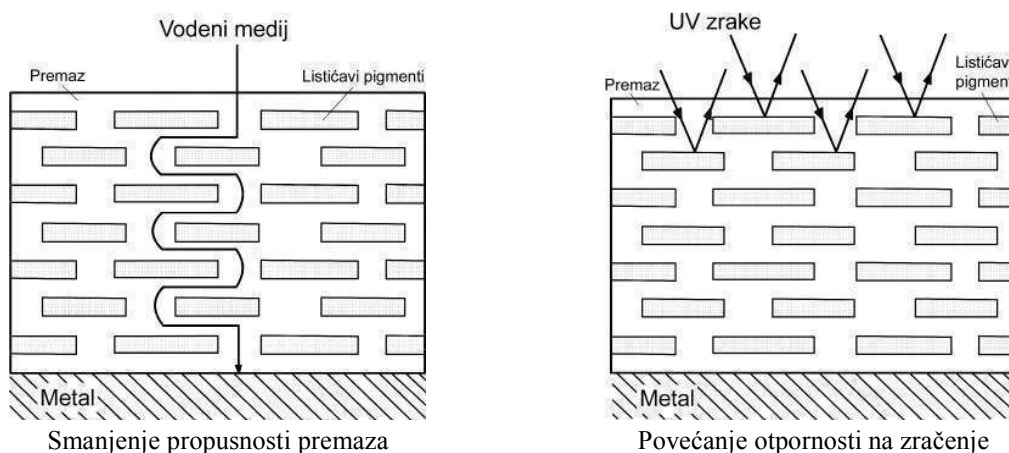
Dodavanjem pigmenata u listićima, učinak barijere se može postići i pri manjim debljinama zaštitnog filma. Listićavi se pigmenti pri nanošenju premaza orijentiraju usporedno s površinom podloge odnosno prethodnog sloja, čime se višestruko povećava put difuzije reaktanata i produkata korozije kroz premaz, pri čemu se pretpostavlja inertnost i potpuna nepropusnost pigmenta [28, 44, 45].

Te su pretpostavke gotovo ostvarene kod najvažnijih listićavih pigmenata kao što su listići Al, željezni tinjac, listićavi Fe_2O_3 te grafitni listići. Takvi pigmenti mogu bitno smanjiti propusnost premaza.



Slika 27. Učinak barijere

Dodatno, listićavi pigmenti reflektiraju elektromagnetsko i drugo zračenje u površinskom dijelu premaza, čime koče degradaciju veziva i povećavaju trajnost zaštite. U tom smislu osobito povoljno djeluju listići Al, a u novije vrijeme i listići Zn, i to naročito što se tiče sprječavanja degradacije pod utjecajem ultraljubičastih UV zraka [28, 44]. Na slici 28 je prikazano navedeno djelovanje listićavih pigmenata u premazu.



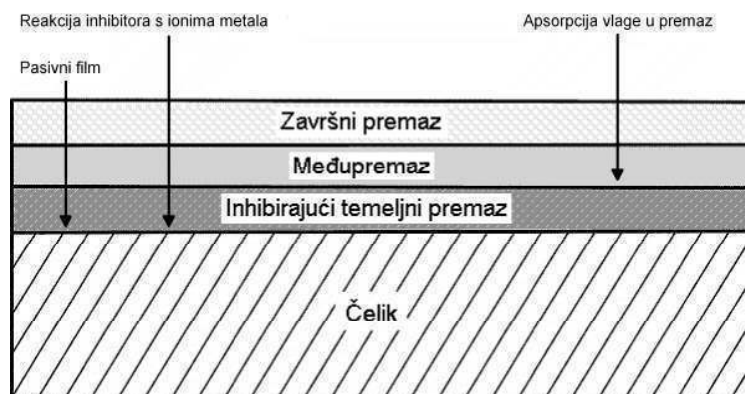
Slika 28. Učinak nepropusnih listićavih pigmenata u premazu

4.4.3.2. Učinak inhibitora

Učinak inhibitora (slika 29) postiže se primjenom temeljnih premaza s inhibitorским pigmentima koji koče ionizaciju metala pasiviranjem površine, tvorbom netopljivih slojeva korozijskih produkata te neutralizacijom kiselih tvari iz okoline.

Kao *inhibitori* korozije metala u temeljnim premazima djeluju ili sami pigmenti ili produkti njihovih reakcija sa sastojcima veziva. U potonjem slučaju najčešće reagiraju *metalni oksidi* ili *hidroksidi* s esterskim komponentama veziva, pri čemu dolazi do *osapunjenja* (saponifikacije) estera u metalnu sol organske kiseline („sapun“), koja je inhibitorski aktivna, uz oslobađanje odgovarajućeg alkohola. Na taj način najčešće djeluju Zn- i Al-soli karbonskih kiselina. Kao izravni inhibitori služe pigmenti na osnovi različitih fosfata (npr. Zn i Al) [44, 45].

Da bi inhibitorski pigmenti mogli kočiti koroziju metala u vodenim elektrolitima, moraju biti barem slabo *topljivi* u vodi. Pritom se, naravno mora izbjeći laka topljivost jer bi se u tom slučaju inhibitori iz temeljnog premaza brzo potrošili.



Slika 29. Efekt inhibitora

Pigmenti koji djeluju kao *pasivatori* su npr. crveni olovni minij, Pb_3O_4 , i žuti kalcijev plumbat, Ca_2PbO_4 , koji pasiviraju konstrukcijske čelike, ali nisu primjenjivi za premaze na aluminiju i cinku. Svi su pigmenti s Pb-spojevima otrovni, pa ih valja rabiti uz osobiti oprez odnosno zamijeniti ih drugima. Pasivatori su i kromatni pigmenti, primjenjivi za sve metalne podloge, ali je i njihova primjena potencijalno opasna za zdravlje. Najvažniji su takvi pigmenti žuti cinkov tetrahidroksikromat, $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ i njihove smjese s kalijevim kromatom, K_2CrO_4 [28]. Bez obzira na sadašnju zabranu primjene mnogih otrovnih pigmenata, ličiodi će se još dugo vremena susretati s njima pri popravcima i obnovi premaza koji su nanoseni prije zabrane. Posebno treba ukazati na to da će se pri zbrinjavanju otpada još nekoliko desetljeća morati voditi računa o opasnim pasivatorima.

Kao aktivni zaštitni pigmenti za čelik služe bijeli Zn- i zeleni Cr-fosfat, koji pri prodoru korozivnih tvari do podloge tvore film FePO_4 , tj. fosfatiraju željezo.

Inhibitorski pigmenti koji sadrže *metalne okside* ili *hidrokside* koče koroziju u kiselim medijima *neutralizacijom* jer imaju bazični (lužnati) karakter. Stoga se u temeljnim premazima za metale često koriste kombinacije pigmenata s metalnim oksidima, hidroksidima ili bazičnim solima (spojevima koji se sastoje od hidroksida i, primjerice, sulfata ili karbonata metala). Njihovom se primjenom postiže djelotvorna zaštita od korozije u kiseloj (industrijskoj) atmosferi, koja sadrži SO₂, NO_x, pa čak i aerosol H₂SO₄ ili HCl. Tako, npr., ZnO neutralizira aerosol H₂SO₄ [28, 44, 45].

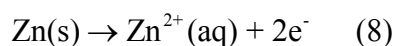
Za razliku od barijernog učinka, čime se ostvaruje inertan i nepropustan film, neki od inhibirajućih pigmenata (npr. cink kromat) imaju tendenciju reagiranja s vodom tj. privlače vodu u premaz, što bi kod premaza na uronjenim konstrukcijama rezultiralo pojavom mjehurića i ranom propadanjem. Inhibirajući premazi se uglavnom primjenjuju za zaštitu u atmosferskim uvjetima.

4.4.3.3. Galvanski učinak

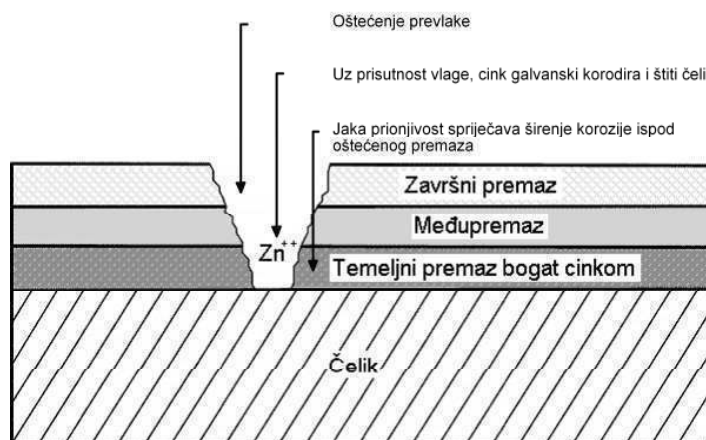
Galvanski učinak se ostvaruje temeljnim premazima za čelik i lijevano željezo s kugličastim pigmentom od praškastog cinka. U nastalom članku, cink je neplemenitiji metal i on će biti izložen koroziji, dok će podloga od čelika biti zaštićena.

Čestice kugličastih pigmenata obično nisu idealne kuglice, pa im se veličina izražava kao tzv. *ekvivalentni promjer* koji varira u užem ili širem rasponu oko neke prosječne vrijednosti. Prosječni promjeri kugličastih pigmenata kreću se od 0,05 do 5 μm, a rasponi od 0,01 do 10 μm, pri čemu se najmanja propusnost postiže primjenom kugličastih pigmenata sa širokim rasponom ekvivalentnih promjera jer se time postiže bolja popunjenost međuprostora između pigmentnih čestica. Sitnije čestice pigmenta, naime, djelomično popunjavaju prostore između krupnijih čestica. Vezivo, konačno, impregnira preostale međuprostore [44, 45].

U suhom premazu bogatom cinkom ima oko 95 masenih % Zn-praha, čime se osigurava metalni karakter sloja, tj. njegova elektronska vodljivost, kojom je uvjetovan učinak katodne zaštite. Tehnički Zn-prah sadrži nešto ZnO (do 6%), što ne ometa zaštitno djelovanje. Kada do međupovršine takvog premaza i podloge dopre voda ili vodena otopina, počinje djelovati korozijski galvanski članak, u kojem je Zn kao neplemenitiji metal anoda, a Fe-podloga katoda [44, 45]. Pritom Zn korodira ionizacijom, prema reakciji 8 [44]:

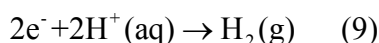


Oslobođeni elektroni odlaze na Fe-podlogu, što onemogućuje ionizaciju, tj. koroziju Fe, čime se postiže katodna zaštita (slika 30).



Slika 30. Galvanski efekt zaštite premazima

Na katodi se elektroni troše npr. kisikovom redukcijom ili – ako je apsorbirani elektrolit slabo kiseo – vodikovom redukcijom, prema reakciji 9 [44]:



U jače kiselim elektrolitima (uz $pH < 4.5$) temeljni premazi sa Zn-prahom su neupotrebljivi jer je Zn u njima lako topljiv. Istodobno s aktivnošću korozijskoga galvanskog članka teku i druge reakcije u kojima sudjeluju Zn, ZnO, apsorbirani elektrolit i vezivo premaza. Te reakcije polako smanjuju djelotvornost katodne zaštite jer snižavaju električnu vodljivost premaza, ali usto aktiviraju druge mehanizme zaštite podloge, npr. stvaraju cinkove soli organskih kiselina koje djeluju inhibitorski ili neutraliziraju kisele sastojke elektrolita. Prema tome, u početnom razdoblju eksploatacije temeljni premaz sa Zn-prahom katodno štiti željeznu podlogu, a kasnije slabi efekt katodne zaštite, ali jača zaštitno djelovanje inhibicije i neutralizacije.

Premazi pigmentirani Zn-prahom afirmirali su se u praksi i kao *radionički temelji* (engl. *shopprimers*) koji služe za privremenu zaštitu konstrukcija od tehničkog željeza u proizvodnji i tijekom skladištenja i transporta, dok se završno nanošenje premaznog sustava obavlja nakon montaže na gradilištu. Tipična veziva za boje sa cinkovim prahom su polistiren, klorkaučuk, epoksidi, etilsilikat i alkalnisilikati [40]:

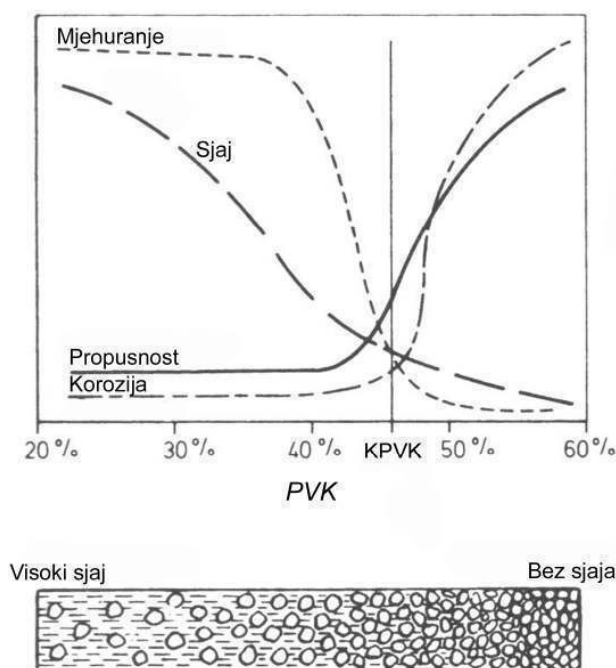
4.4.4. Pigment volumna koncentracija

Jedan od najkorisnijih parametara koji se koristi za opis sastava boje je „pigmentna volumna koncentracija, PVK“, koja predstavlja volumenski udio pigmenta u ukupnom volumenu suhe tvari (jednadžba 10), a koji se sastoji od volumena veziva s aditivima i od volumena pigmenta. Hlapivih tvari (otapala, razrjeđivača i sredstava za dispergiranje pigmenta), naravno, u suhom premazu nema.

$$PVK = \frac{V_p}{V_p + V_v} [\%] \quad (10) \quad [41]$$

V_p = volumen pigmenata, V_v = volumen veziva

PVK ima veliki utjecaj na svojstva premaza. Ako je PVK previsok, premaz je bez sjaja, ima malu sklonost pojavi mjehuranja, dok je propusnost za vodu i kemikalije visoka. Optimalne vrijednosti PVK se kreću u blizini vrijednosti kritične PVK, a određuju je proizvođači adekvatnom *formulacijom* (određivanjem sastava) ovisno o konačnoj funkciji boje. Kritična pigmentna volumna koncentracija, KPVK definira se kao koncentracija pigmenta kod koje ima upravo dovoljno veziva da potpuno oplakuje površinu pigmentnih čestica i ispunjava šupljine između njih [13]. U prijelomnoj točki ili KPVK javljaju se promjene svojstva filma, što je prikazano na slici 31.



Slika 31. Utjecaj promjene PVK na svojstva filma [41]

4.5. Priprema površine

Priprema podloge za prevlačenje provodi se u cilju čišćenja i kondicioniranja površine konstrukcijskog materijala, da bi se postiglo što čvršće prijanjanje prevlake. Čišćenjem se s podloge moraju ukloniti sva labava i rahla onečišćenja kao što su masne tvari, većina korozijskih produkata, valjaonička okujina, prašina, čađa, koks i pepeo, dok se kondicioniranjem osigurava poželjna kakvoća podloge, odnosno tražena hrapavost [28].

Priprema površine je ključna za optimalni vijek trajanja premaza, jer nanošenje premaza na nepripremljenu podlogu rezultira nekvalitetnom zaštitom. Prema procjeni osiguravajućih društava, čak u 85% slučajeva, razlog prijevremenog propadanja sustava zaštite je loše pripremljena površina [40].

Za kvalitetnu pripremu površine tj. predobradu potrebno je nekoliko operacija, što ovisi o odabranoj tehnologiji prevlačenja. Njihov izbor i redoslijed primjene mogu znatno varirati ovisno o vrsti materijala, o postojećem stanju površine i o stanju površine koje treba postići te o fazi izrade neke konstrukcije. Predobrada se načelno sastoji od [47]:

- operacije odmašćivanja,
- mehaničkih operacija,
- kemijskih operacija.

4.5.1. Odmašćivanje

Odmašćivanje služi za odstranjivanje bioloških i mineralnih masnih tvari s površine metala i neophodno je kod pripreme površine za nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu. Te tvari potječu od sredstava za hlađenje i podmazivanje pri mehaničkom oblikovanju obradaka odvajanjem čestica ili plastičnom deformacijom, od masnih prevlaka za privremenu zaštitu (za konzerviranje) ili od rukovanja golim rukama.

Odmašćivanje metala i anorganskih nemetala se može provesti fizikalnim otapanjem u *hlapivim organskim otapalima* koja naknadno otpare s odmašćenih ploha. Najčešće se primjenjuju alifatski (lančani) ugljikovodici (npr. benzin, petrolej), te halogenirani alifatski ugljikovodici (npr. trikloretilen, triflourtrikloretn). Njihovi nedostaci su zapaljivost, štetna emisija para u okoliš te što se slabo ili uopće ne miješaju sa vodom, pa to uzrokuje teškoće prilikom odmašćivanja ploha koje su i mokre i masne. Halogenirani ugljikovodici se mogu regenerirati destilacijom [28].

Za odmašćivanje se upotrebljavaju i *razrjeđivači* organskih premaznih sredstava. To su smjese hlapivih organskih kapljevina, i to najčešće različitih ugljikovodika, estera, ketona i alkohola. Razrjeđivači su također zapaljivi i ne miješaju se s vodom. Odmašćivanje organskim otapalima provodi se trljanjem obradaka natopljenom pamučnom tkaninom (uglavnom u malim radionicama) ili uranjanjem obradaka u otapalo.

Masne se tvari mogu sa površine obradaka odstraniti i tretiranjem sa *lužnatim otopinama*, koje se pripremaju iz hidroksida, karbonata, silikata, borata i fosfata natrija i kalija. Primjenjuju se pri temperaturi između 50 i 100 °C uranjanjem 3 do 10 minuta (uz miješanje) ili prskanjem tijekom 0,5 do 3 minute [28].

U primjeni se još sreće parno i ultrazvučno odmašćivanje te odmašćivanje mlazom vodene pare. *Parno* se sastoji od izlaganja hladnih predmeta pari otapala. Para se na obracima kondenzira i otapa masne tvari. Kod *ultrazvučnog* se odmašćivanja proces odmašćivanja ubrzava korištenjem ultrazvuka koji proizvode vibratori uronjeni u otapalo. Postupak čišćenja *mlazom vodene pare* se temelji na mehaničkom učinku kapljica iz mlaza pri sudaru sa masnom površinom i na grijanju masnih tvari kondenzacijom pare i dodiranjem s vrelom vodom. Uslijed toga dolazi do cijedenja masnih tvari i vode sa obradaka. Postupak je prikladan za čišćenje vrlo prljavih predmeta na čijim su plohama masne tvari pomiješane sa drugim onečišćenjima.

Masne tvari sa površina obradaka mogu se ukloniti i *spaljivanjem* pri temperaturama iznad 180 °C. Kod spaljivanja je bitan dovoljan pristup zraka kako bi se spriječila pojava čađe koja bi djelomično ostala na predmetima. Grijanje se vrši strujom vrućeg zraka, infracrvenim zrakama ili izravno plamenom [28].

Potpunost odmašćivanja ispituje se tzv. vodenim testom pri ispiranju. Kada je odmašćivanje dobro provedeno voda koja kvasi odmašćene plohe tvori neprekinuti film koji se na podlozi zadržava minimalno 30 sekundi. Kada se taj film lomi odnosno dolazi do pojave tzv. suhih otoka ili se čak skuplja u kapljice, površina je još uvijek masna [28, 41].

4.5.2. Ručno mehaničko čišćenje

Ručno mehaničko čišćenje (slika 32) se koristi samo za uklanjanje boje, hrđe ili kamenca koji labavo prijanjaju na podlogu. Primarno se zbog svoje sporosti ta metoda koristi za čišćenja na određenim manjim mjestima i nije prikladna za veće površine. Pod ručnim alatom se podrazumijevaju strugala, žičane četke, dljeteta, abrazivi na raznim podlogama, zavarivački čekići i sl. [28, 47].



Priprema površine čeličnom četkom



Priprema površine brusnom krpicom

Slika 32. Postupci ručnog mehaničkog čišćenja površine

4.5.3. Strojno mehaničko čišćenje

Strojno mehaničko čišćenje (četkanje ili grebanje) se provodi korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati. U odnosu na ručne postupke, postiže se veća produktivnost. Čišćenje *rotacijskim četkama* se primjenjuje kod manjih oštećenja površine, kada je sa površine potrebno ukloniti rahlu koroziju, strugotine, trosku i slična onečišćenja te aktivirati zaštitni premaz za nanošenje pokrivnog. Rotacijske četke mogu biti u obliku kolutova i u obliku kistova koji rotiraju oko svoje osi. Obodna brzina rotacijskih četki u obliku kolutova kreće se između 15 i 40 m/s. Uz određeni pritisak četke se slabije prilagođuju obliku predmeta, ali brže skidaju strugotine ako su gušće, ako su žice deblje i kraće te ako se okreću većom brzinom [28, 47].

Brušenjem se poboljšava kvaliteta površine materijala, uklanjaju se produkti korozije, metalne kapi od zavarivanja, nadvišenja zavara, zaobljuju rubovi, te čiste ulegnuća i druge nepravilnosti. Provođi se abrazivnim zrcima ugrađenim u rotacijske diskove koji se montiraju na pneumatske ili električne uređaje (brusilice). Kao abrazivi za brušenje služe elektrokorund, karborund, dijamant, smirak, kremen, troska, staklo i dr. Veličina abrazivnih zrnaca kreće se između 1 μm i 3 mm, a označava se brojevima koji rastu s finoćom zrnaca (od 8 do 3000). Primjenom najfinijih zrnaca za obradu metala dobiva se visok sjaj. Potrebno je naglasiti da se lokalna brušenja (npr. zavara, uljevaka, spojnih bridova i dr.) izvode tvrdim alatima tj. alatima većeg otpora veziva ka runjenju abrazivnih zrnaca pri radu. Kod većih oštećenja površina koristi se plošno brušenje [28, 47].

4.5.4. Čišćenje vodenim mlazom

Čišćenje vodenim mlazom se temelji na energiji udara vode o površinu obratka, bez primjene abraziva, što čini ovu tehniku pripreme površine jednom od ekološki prihvatljivijih rješenja u odnosu na pripremu površine sačmarenjem. Čišćenje vodenim mlazom je osobito prikladno za popravak starih premaznih sustava jer se vodeni tlak može regulirati tako da uklanja samo slabo prijanjajuće oštećene premaze, ali isto tako nije moguće postići potreban profil hrapavosti podloge. Iz tog razloga, priprema površine vodenim mlazom je našla svoju primjenu kod remonta konstrukcija (brodova, spremnika, cjevovoda) gdje već postoji određeni profil hrapavosti ostvaren čišćenjem mlazom abraziva. Čišćenje vodenim mlazom se razlikuje prema veličini tlakova koji se koriste za provođenje postupaka (tablica 10).

Tablica 10. Vrste čišćenja vodenim mlazom prema standardu NACE No. 5/SSPC-SP 12 [48]

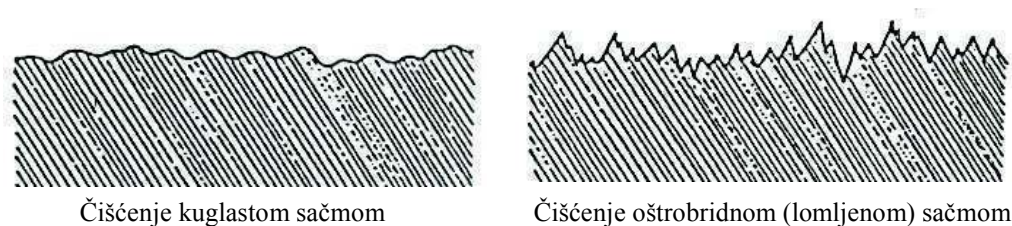
Postupak	Tlak vode [MPa]	Primjena
Niskotlačno čišćenje (<i>Low pressure water cleaning - LPWC</i>)	do 34	Za industrijska i čišćenja u domaćinstvima
Visokotlačno čišćenje (<i>High pressure water cleaning – HPWC</i>)	34 do 70	Teška onečišćenja
Čišćenje mlazom vode pod visokim tlakom (<i>High pressure water jetting – HPWJ</i>)	70 do 170	Skidanje starih premaza, djelomično uklanjanje korozijskih produkata
Čišćenje mlazom vode pod vrlo visokim tlakom (<i>Ultra-high pressure water jetting - UHPWJ</i>)	iznad 170	Uklanjanje premaza, obloga i korozije

Kod pripreme površine vodenim mlazom može se koristiti topla ili hladna voda, kao i deterdženti. Vodenim pjeskarenjem se otklanjaju rahli korozijski produkti, soli, masnoće, stare boje, okujina i druge nečistoće s površine. Postupak je pogodan za obradu velikih površina. Nedostatak pripreme površine vodenim mlazom je korodiranje obrađene površine, budući da je ugljični čelik, a koji se najčešće primjenjuje za izradu čeličnih konstrukcija neotporan na vodu. Zbog toga se u vodu za čišćenje dozira inhibitor korozije koji sprječava korodiranje površine kod čišćenja. Inhibitor čini vodu neagresivnim za "golu" čeličnu površinu. Nakon pripreme površine, ona se zatim zaštićuje specificiranim sustavom premaza.

4.5.5. Čišćenje mlazom abraziva

Čišćenje površine moguće je provesti suhim ili mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku sudara pretvara u mehanički učinak. Čestice mehanički uklanjaju rahla onečišćenja s površine i utiskuju materijal uz otvrdnjavanje.

Učinak mlaza ovisi o tvrdoći čestica, brzini radnog medija, upadnom kutu mlaza te o obliku i veličini čestica. Tvrd abraziv je krhak i brzo se troši, dok mekši abraziv apsorbira suviše energije. U tom slučaju sredstvo više "kuje" sebe nego čisti površinu. Veće čestice će čistiti dublje, ali sporije od manjih čestica. Međutim, upotreba previše malih čestica neće ostvariti željeni uzorak sidrenja. Tvrdе čestice s oštrim bridovima uz mali upadni kut (ispod 30°) uglavnom skidaju strugotinu, a uz veći upadni kut i oblije bridove sve više dolazi do izražaja i utiskivanje mikroizbočina, lomljenje krhkih slojeva (npr. okujine) te površinsko otvrdnjavanje. Primjenom okruglog abraziva ostvaruje se oblik površine koja nema oštre vrhove (slika 33), što se zahtjeva kod nanošenja tankog temeljnog radioničkog premaza [49].



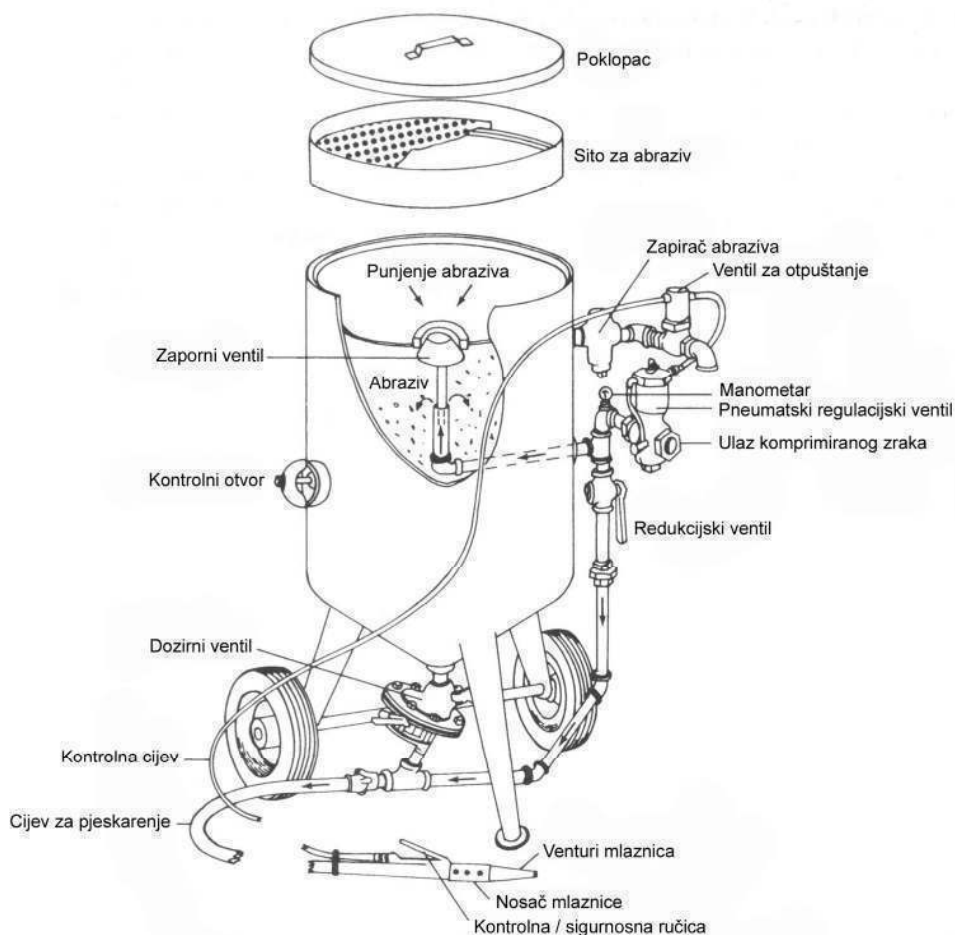
Slika 33. Utjecaj oblika abraziva na profil hrapavosti [49]

Veličina čestica koje se primjenjuju za suhi postupak je 0,2 do 3 mm, a za mokri se postupak obično primjenjuju sitnije čestice (minimalno 3 μm). Odabir abraziva za pripremu površine ovisi o vrsti materijala podloge te zahtijevanoj kvaliteti površine. Kao abrazivi služe prirodne (mineralne) ili umjetne anorganske tvari. Za obradu mlazom koriste se čestice od kremenog pijeska, zrnca elektrokorunda i silicijeva, borova te volframova karbida, sačma od ugljičnog ili nehrđajućeg čelika, bijelog ili kovkastog lijeva, aluminijska, bakra, valjčići dobiveni sječenjem hladno vučene čelične žice, staklene kuglice (perle), lomljeno staklo, usitnjene orahove ljuske, voćne koštice, rižine ljuske, komadići poliplasta i drva itd [28].

Metalne čestice, za razliku od drugih abraziva, u tijeku upotrebe se sporije drobe pa su i dugotrajnije. Sačma od tvrdog lijeva s 3% C otprilike pet puta duže traje od kremenog pijeska, a ona od visokougljičnoga čeličnog lijeva ima čak 30 do 40 puta duži vijek trajanja. Za obradu nehrđajućih čelika i obojenih metala, se najčešće primjenjuje nemetalni abraziv kako bi se spriječila mogućnost pojave galvanske korozije.

Pneumatički suhi postupak provodi se pištoljima na komprimirani zrak u koje se sredstva dovode gravitacijski iz spremnika iznad pištolja, nasisno iz spremnika ispod pištolja ili tlačno iz spremnika pod tlakom zraka. Najčešće se primjenjuju tlačni pištolji koji daju brže i gušće mlazove od ostalih, a napajaju se zrakom i sredstvima za obradu iz tlačnih posuda.

Prva takva oprema za pneumatsko čišćenje mlazom abraziva predstavljena je 1871. g. na izložbi u New Yorku, a projektirao ju je B. C. Tilghmann. Na istom principu, uz manje preinake rade i današnji uređaji. Prilikom rada, u cijevi i posudi održava se isti tlak. Abraziv iz tlačne posude (slika 34) pritječe kroz mjerni ventil u cijev za pjeskarenje i biva odnesen komprimiranim zrakom do mlaznice. Prolaskom kroz mlaznicu, abraziv dodatno ubrzava i u struji zraka udara o obradak. Kad se abraziv iz posude potroši, prekida se dovod zraka, otvara se ventil za otpuštanje i zrak se ispušta van. Nakon izjednačavanja tlaka s okolišnim, otvara se zaporni ventil, a u posudu ulazi novo punjenje abraziva. Tlačne posude imaju cilindrični oblik. Donji dio posude je konusan kako bi abraziv sam pritjecao do mjernog (dozirnog) ventila silom teže. Gornji dio posude je također izveden konusno, a u sredini se nalazi otvor za punjenje abrazivom. Na otvor se postavlja okrugli gumeni prsten, kako bi zaporni ventil što bolje nalijegao i zatvarao posudu [41].

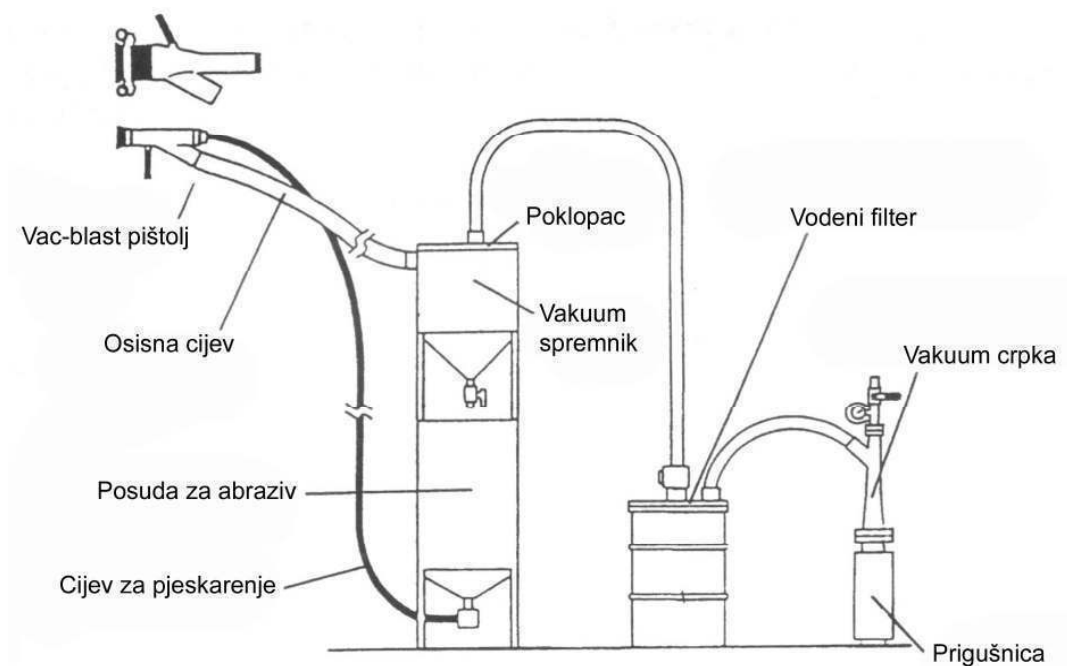


Slika 34. Oprema za suhi pneumatski postupak čišćenja mlazom abraziva [41]

Promjer mlaznica pištolja kreće se između 4 i 12 mm, i to je veći što su čestice krupnije. Budući da su mlaznice izložene abrazivnom djelovanju, izrađuju se od tvrdog lijeva (najjeftinije, ali i kratkotrajne), korunda, volfram-karbida i bor karbida. Trošenjem mlaznice raste potrošak komprimiranog zraka. Obično se smatra da je mlaznica istrošena kada se njezin promjer poveća za 50% [47].

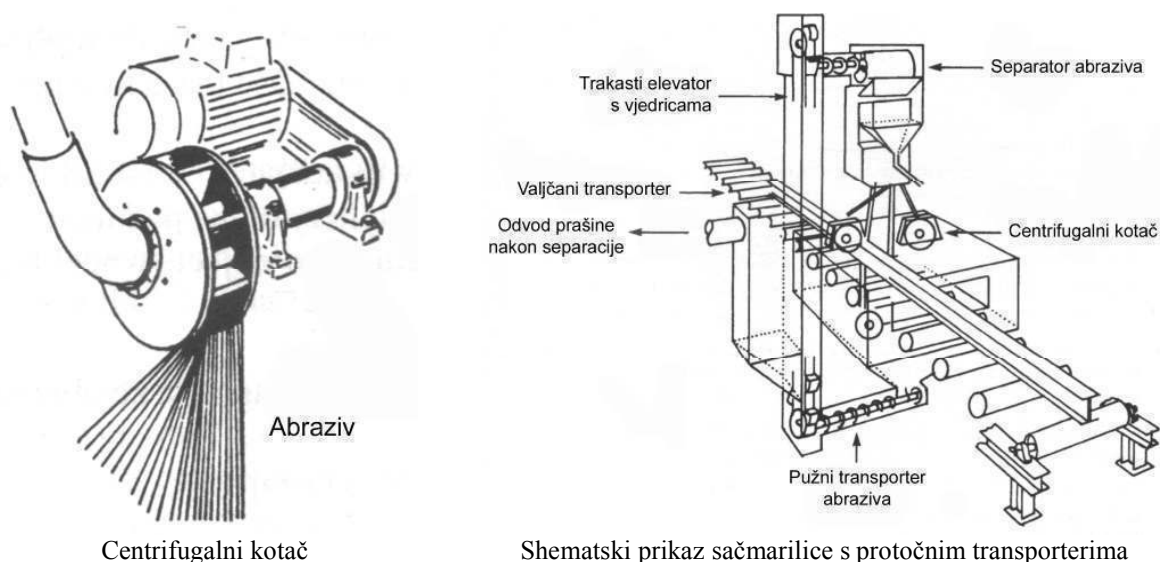
Tlak zraka u pištoljima obično se kreće između 0,3 i 0,7 MPa. Radna udaljenost pištolja od obratka je obično 200 mm, a mlaz se usmjerava pod kutom na obrađivanu plohu. Kod upotrebe zrnaca abraziva taj kut je od 20 do 30°, a za obradu metalnim česticama kut je od 30 do 45°. Jedan pištolj raspršuje 1 do 50 kg/min sredstva za obradu trošeći 0,4 do 10 m³/min zraka. Pri radu s mineralnim abrazivima, krhke mineralne čestice se mrve tvoreći prašinu koja je neprimjenjiva za dalji rad, a štetno djeluje na dišni sustav. Posebno je opasna prašina kremenog pijeska jer izaziva tešku plućnu bolest silikozu. Zbog toga se pri upotrebi pneumatskih pištolja koriste skafanderi u koje se uvodi čisti zrak.

Često se koriste i tzv. *vacu-blast* pištolji s ugrađenim odsisnim sustavom za uklanjanje prašine (slika 35). Otvor kućišta okružen je gustom, mekom četkom koja se u tijeku rada pritišće na predmet i sprečava izlaženje sredstava za obradu u okoliš. Vakuumska crpka istodobno odsisava rabljeno sredstvo. Vacu-blast pištolji znatno poboljšavaju uvjete rada, ali su neprikladni za obradu zakrivljenih ploha i malih predmeta [41, 47].



Slika 35. Oprema za pneumatsko čišćenje mlazom abraziva s uklanjanjem prašine [41]

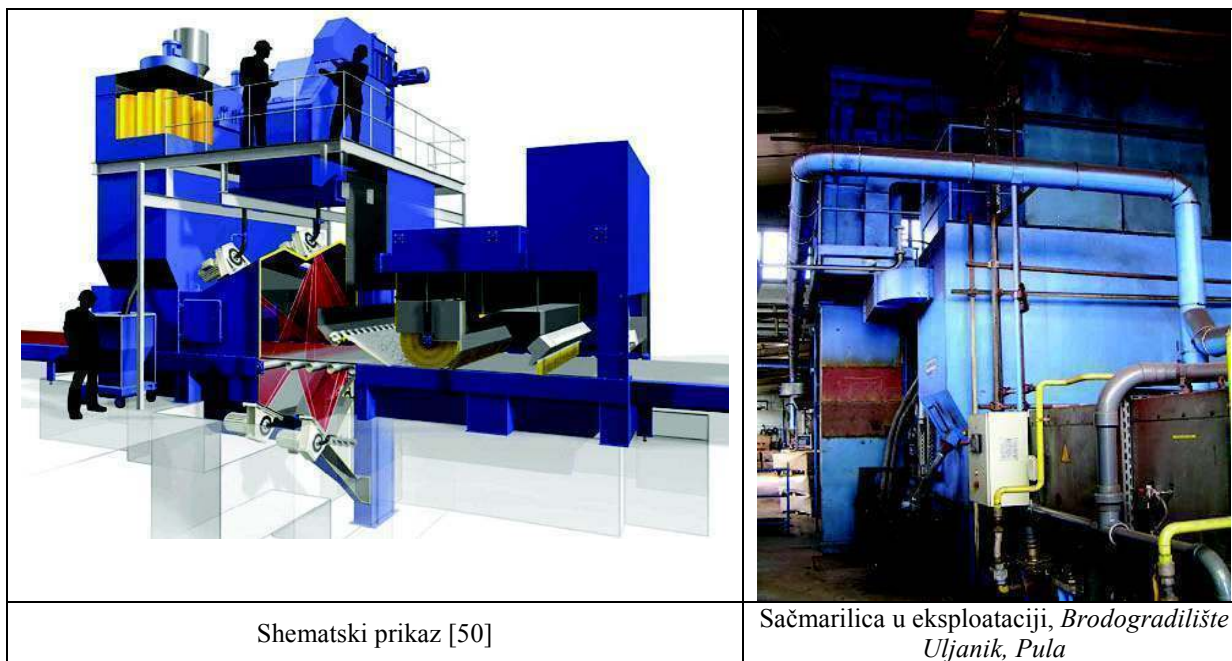
Centrifugalni suhi postupak (slika 36) zasniva se na raspršivanju sredstava za obradu njihovim privođenjem u središte raspršivača, tj. kotača sa lopaticama, koji okreće elektromotor snage 5 do 30 kW obodnom brzinom od 60 do 80 m/s. Nastali se mlaz vodilicama usmjerava prema predmetima. Jedan centrifugalni kotač može raspršiti do 720 kg/min čelične sačme. Centrifugalni se uređaji za razliku od pneumatičkih, uvelike mehaniziraju, pa postoji čitav niz strojeva prilagođenih obliku i veličini obrađivanih predmeta. Uglavnom rade sa metalnim česticama, pa se obično nazivaju sačmarilicama. Postoji tri osnovna tipa sačmarilica: sačmarilice s koritom (bubnjem), s okretnim stolom i s protočnim transporterom. Za obradu velikih serija primjenjuju se *sačmarilice s protočnim transporterima* koji prenose predmete pokraj nekoliko (2 do 6) različito usmjerenih centrifugalnih raspršivača [47].



Slika 36. Centrifugalni suhi postupak abrazivnog čišćenja [14, 41]

Takav način pripreme površine, primjenjuje se u brodogradilištima, za pripremu limova i profila prije nanošenja temeljnog radioničkog premaza (tzv. primarna priprema površine). Na slici 37 je prikazana sačmarilica tvrtke „Schlick“ iz Njemačke koja je instalirana u većini brodogradilišta u Hrvatskoj. Sačmarilice su uglavnom opremljene sa šest centrifugalnih kotača, razmještenih po tri gore i tri dolje, kako bi se jednoliko obradila i donja i gornja strana lima. Sačma ubrzana lopaticama kotača, udara u lim i odbija se prema oplati sačmarilice, pa je neophodno da se primjenjuje odgovarajući materijal oplata (također, mlaz abraziva je usmjeren više prema sredini lima kako bi se smanjilo trošenje kućišta). Stoga je unutrašnja oplata uređaja obložena pločama od Mn čelika. Iz istog materijala su i valjci na kojima putuje lim.

Nakon obrade, zaostali materijal (smrvljena sačma, okujina i onečišćenja) se uklanja s površine lima četkama obrnutog smjera vrtnje od smjera kretanja lima i mlazom komprimiranog zraka. Sačma sa svim onečišćenjima skinutim s površine pada na dno i pužnim prijenosnikom se vodi do vrha postrojenja. Zatim se isipava iz konvejera preko klizišta na čijem dnu je otvor kroz koji prolazi struja zraka. Sačma većeg promjera prolazi kroz struju i vraća se u proces, dok preostalu prašinu odvodi struja zraka u cjevovod promjenjivog promjera. Naglim povećanjem promjera cijevi pada tlak zračne struje pa prašina od sačme veće specifične težine pada kroz otvor u spremnik, dok lakša prašina od ostalih onečišćenja nošena strujom zraka odlazi cijevi do drugog spremnika van stroja. Početno punjenje sačmom čini mješavina abraziva različite granulacije. Kako se sačma tijekom procesa drobi nema potrebe za unosom sitnije sačme, već se dopunjavanje vrši sačmom veće granulacije.

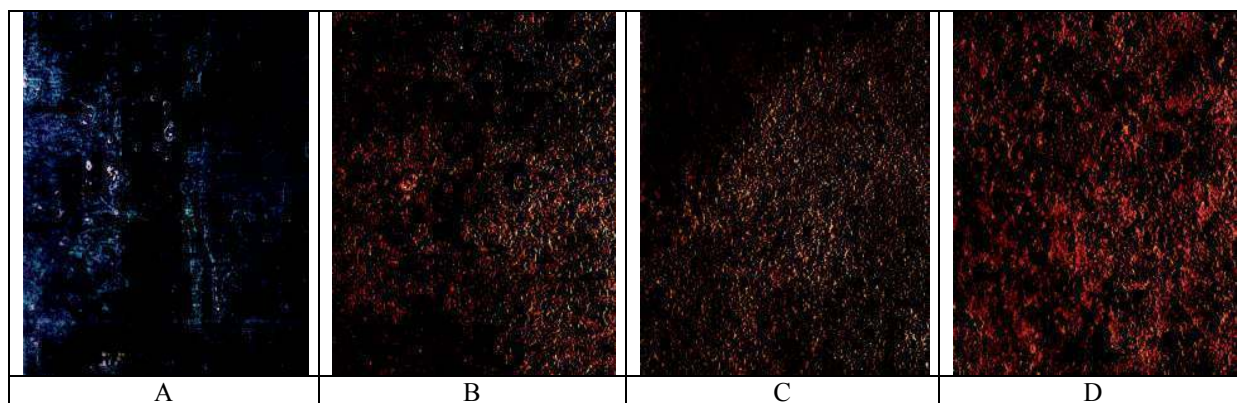


Slika 37. Sačmarilica «Schlick»

Kvalitetu pripreme površine mlazom abraziva definira standard ISO 8501-1:1988, koji definira četiri razreda stanja površine prije pripreme (A, B, C, D) i četiri stupnja pripreme površine (Sa 1, Sa 2, Sa 2,5, Sa 3). Kod primarne pripreme površine redovito se zahtjeva temeljito čišćenje mlazom abraziva, gdje je pripremljena površina opisana kao *blizu metalnog sjaja*, što odgovara stupnju kvalitete Sa 2,5.

Stanja površine prije pripreme (slika 38)

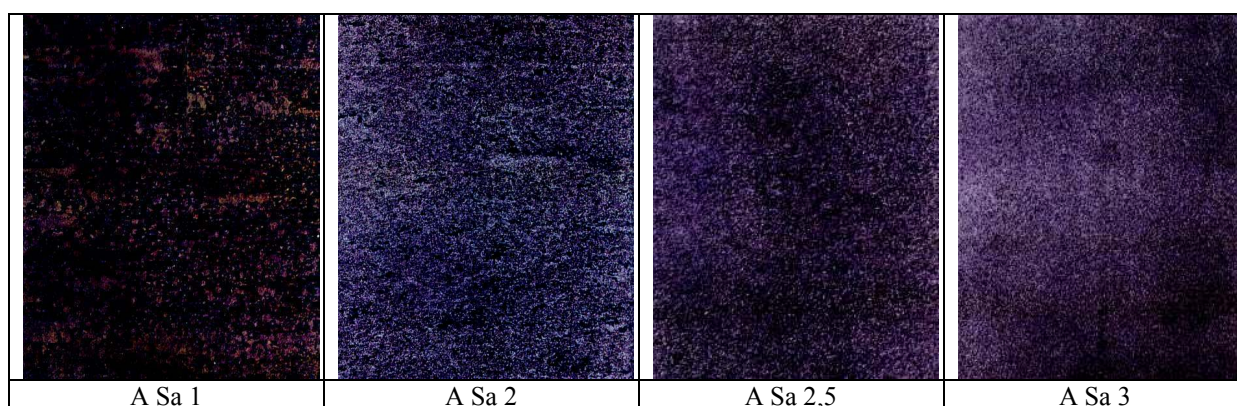
- A** površina prekrivena okujinom
- B** površina je počela korodirati, okujina se počela odvajati
- C** okujina se odvojila, površina prekrivena korozijom, vidljivi tragovi rupičaste korozije
- D** okujina se odvojila, površina prekrivena korozijom, vidljiva rupičasta korozija po čitavoj površini



Slika 38. Stanja površine prije pripreme: A, B, C, D [51]

Stupnjevi pripreme površine mlazom abraziva (ISO 8501-1:1988) (slika 39)

- Sa 1** komercijalno čišćenje
- Sa 2** temeljito čišćenje mlazom
- Sa 2,5** vrlo temeljito čišćenje mlazom
- Sa 3** čišćenje mlazom do odstranjivanja svih nečistoća sa čelika



Slika 39. Stanje površine nakon pripreme [51]

Opisni prikaz stupnjeva pripreme površine mlazom abraziva, sukladno normi HRN EN ISO 8501-1:1988 je dan tablicom 11.

Tablica 11. Opisni prikaz stupnjeva pripreme površine mlazom abraziva [51]

Sa 1	Lagano čišćenje mlazom abraziva Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te slabo prijanjajuća okujina, hrđa, premaz ili strano tijelo (vidi napomenu). Vidi sliku 39, fotografski prikaz A Sa 1.
Sa 2	Temeljito čišćenje mlazom abraziva Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj smije biti prisutna tek neznatna količina okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Eventualna onečišćenja u tragovima moraju čvrsto prijanjati uz podlogu (vidi napomenu). Vidi sliku 39, fotografski prikaz A Sa 2.
Sa 2,5	Vrlo temeljito čišćenje mlazom abraziva Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj ne smije biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Bilo koji ostali tragovi onečišćenja smiju se pojaviti samo u obliku laganih mrlja u vidu pjega ili pruga. Vidi sliku 39, fotografski prikaz A Sa 2,5.
Sa 3	Čišćenje mlazom abraziva do čistog čelika Kad se promatra bez uvećanja, površina mora izgledati tako da se na njoj ne smije vidjeti ulje, masnoća i nečistoće te na njoj ne smije biti prisutne okujine, hrđe, premaza ili stranih tijela. Površina mora imati jednoobraznu metalnu boju. Vidi sliku 39, fotografski prikaz A Sa 3.
<i>Napomene:</i> Izraz "strano tijelo" može uključiti vodotopive soli i ostatke zavarivanja. Ta onečišćenja nije uvijek moguće u potpunosti odstraniti s površine suhim abrazivnim čišćenjem, ručnim ili strojnim alatom te plamenom, te se stoga može ukazati potreba za mokrim abrazivnim čišćenjem ili čišćenjem vodenim mlazom. Smatra se da okujina, hrđa ili premaz slabo prijanjanju, ako ih je moguće odstraniti tupom lopaticom.	

Utjecaj početnog stanja površine na vrijeme potrebno za pripremu prije zaštite premazima prikazano je tablicom 12.

Tablica 12. Brzine čišćenja mlazom abraziva ovisno o početnom stanju površine [41]

Vrsta konstrukcije	Brzina čišćenja [m ² /h]		
	Stupanj korozije B i C	Stupanj korozije A i D	Stari premazi
Konstrukcije s velikim ploham, jednostavan pristup.	5-8	4-6	1-4
Konstrukcije s manjim ploham, otežan pristup.	4-6	3-5	1-3

Pneumatički mokri postupak uglavnom se primjenjuje za finiju obradu, pa se često primjenjuje na predmetima koji su grubo obrađeni suhim postupkom. Mokri se mlaz sastoji od vodenih suspenzija zrnaca silicij-karbida, umjetnog ili prirodnog korunda, kremena, bor karbida, staklenih perli ili smrvljenih orahovih ljuski, a mnogo rjeđe od suspenzija metalnih čestica. Na kilogram spomenutih čvrstih čestica dolazi 2 do 4 dm³ vode, obično to više što su čestice sitnije. Vodi se često dodaju i površinski aktivne tvari kao i inhibitori korozije. Suspenzije se najčešće privode u pneumatičke pištolje crpkama, a rjeđe ih sami pištolji nasisavaju ako su pripremljene mehaničkim miješanjem, odnosno propuhivanjem zraka, no tada je učinak raspršivanja manji.

Pneumatički pištolji za mokru obradu rade uz tlak zraka od 0,3 do 0,9 MPa, a razmak obrađivanog predmeta od ušća pištolja kreće se između 50 i 300 mm, i veći je što je obrada mlazom finija. Optimalni je upadni kut za finiju obradu tim postupkom samo 15 do 30°, a za grublju obradu 40 do 60°. Uređaji za mokru obradu upotrebljavaju i centrifugalne i hidrauličke raspršivače, a konstruirani su tako da rabljenu suspenziju vraćaju u proces, tako da je potrošnja sredstava za obradu manja u odnosu na suhi postupak. Prednost mokre obrade je i to što ne nastaje prašina i ne dolazi do deformiranja mehanički osjetljivih predmeta [47].

4.5.6. Kemijsko čišćenje

Najvažniji je postupak kemijskog odstranjivanja korozijskih produkata otapanje hrđe i okujine s ugljičnog i niskolegiranog čelika te s lijevanog željeza *kiselinskim dekapiranjem* (nagrizanjem). To se najčešće izvodi 3 do 20%-tnom sulfatnom (H_2SO_4) ili kloridnom (HCl) kiselinom. Kiselina otapa površinski porozni sloj korozijskih produkata. Međutim, čim dođe u dodir sa željeznom osnovom dolazi do nepoželjnih reakcija, pri čemu oštećuje obratke smanjujući im dimenzije, hrapavi površinu, uzrokuje vodikovu krhkost metala, te se nepotrebno troši. Da bi se usporilo oštećivanje osnovnog metala, kiselinama se dodaju inhibitori korozije koji već pri niskim koncentracijama (obično < 5 g/l) usporavaju koroziju 5 do 20 puta. Većinom se primjenjuju organski inhibitori, npr. tiokarbimid, butindiol, urotropin, dekstrin, želatina i škrob. Time se smanjuje i zagađenost zraka u radionici jer se koči razvijanje mjehurića H_2 koji povlače za sobom i kapljice kiseline. Budući da se primjenom inhibitora može uštedjeti do 35% kiseline, rad s inhibiranom otopinom naziva se štednim dekapiranjem. Kiselinsko dekapiranje visokolegiranih, osobito nehrđajućih i vatrootpornih čelika najčešće se provodi uranjanjem u smjese nitratne i fluoridne (HNO_3 i HF) kiseline. Postupak čišćenja se obično provodi poslije vrućeg oblikovanja, toplinske obrade ili zavarivanja, kako bi se sa površine uklonili nastali oksidni slojevi, a koji nisu postojani na koroziju [28, 47].

Umjesto kiselinskog dekapiranja primjenjuje se katkad i *lužnato dekapiranje*. Najčešće se lužnato dekapiraju Al i Al-legure, i to u ~10%-tnoj otopini NaOH pri 20 do 60 °C. Ta otopina skida korozijske produkte, ali i otapa aluminij, a ne može se djelotvorno inhibirati. Stoga se obrada mora pravovremeno prekinuti (obično nakon 1 do 3 min), kako ne bi došlo do oštećivanja proizvoda [28, 47].

4.5.7. Plameno čišćenje

Uklanjanje debelih slojeva okujine, hrđe i drugih produkta korozije te starih premaza može se provesti plamenim čišćenjem, tj. zagrijavanjem površine predmeta plamenicima. Pritom se, zbog različitih koeficijenata termičke ekspanzije, slojevi onečišćenja i podloga različito rastežu, što uzrokuje velike napetosti u slojevima pa oni pucaju i ljušte se.

Plameno čišćenje se provodi plamenicima za plinsko zavarivanje s ravnim ili polukružnim plosnatim nastavcima širine 20 do 160 mm, na ušću kojih je izbušen niz rupica promjera 0,6 mm međusobno udaljenih 2 do 4 mm. U plamenicima sagorijeva acetilen, odnosno smjesa propana i butana u kisiku. Plamen se usmjerava na obrađivanu plohu pod kutom od 30 do 45°, a plamenici se pomiču brzinom od 2 do 3 m/min usporedno s obrađivanom plohom. Budući da nakon plamenog čišćenja na materijalu zaostaju rahla onečišćenja, redovito je potrebno naknadno provesti ispuhivanje, četkanje ili struganje [47]. Plameno čišćenje je zastarjeli postupak pripreme površine i danas se rijetko primjenjuje kod gradnje novih konstrukcije, pošto nije moguće postići odgovarajuću kvalitetu podloge prije nanošenja premaza.

4.6. Priprema boje

Postupak proizvodnje boja se sastoji od zamješavanja točno izvaganih komponenti, dispergiranja pigmenata u vezivu te homogeniziranja odnosno tzv. kompletiranja boje. Završna faza proizvodnog postupka obuhvaća završno filtriranje, zatim punjenje u odgovarajuću ambalažu. Veće industrije koriste boje iz kontejnera, veličine 800-1000 l, dok manje industrije i obrtnici obično koriste boju u kantama od 20 l [5]. Izbor ambalaže ovisi o vrsti materijala koji se pakira, uglavnom to je metalna ambalaža s zvjezdastim poklopcem po cijeloj površini. Vodotopive i vodorazrjedive boje se obično pakiraju u plastičnu (polipropilen i polietilen) ambalažu kako ne bi došlo do korozije čelične.

Upakirane u tvornici, boje su temeljito dispergirane, s potpuno suspendiranim pigmentima, te homogene konzistencije u pogledu teksture i nijanse. Kao takva, boja će nakon nanošenja tvoriti homogeni film te pružati zahtijevana svojstva u pogledu zaštite i izgleda. Nerijetko, samo manja količina boje biva upotrijebljena u kratkom vremenu od njezine proizvodnje, jer do prve primjene redovito prolazi i nekoliko mjeseci. Naručena boja koja stigne u neko industrijsko postrojenje obično se ponovo skladišti i primjenjuje prema potrebi.

Kod skladištenja, boja je izložena različitim utjecajima okoline, a može doći i do taloženja (sedimentacije) pigmenata na dnu kante, koji su redovito teži od samog veziva. Primjena istaložene boje rezultirala bi ranim propadanjem zaštićene površine. Iz tog razloga, prije samog nanošenja, boju je potrebno dobro promiješati kako bi se postigla početna uniformna tekstura i disperzija pigmenata.

U pojedinim slučajevima, uglavnom kod nekih uljnih veziva, može doći do stvaranja kožice na površini boje. Ta kožica je ustvari produkt početka kemijske reakcije veziva i pigmenata s kisikom, tj. oksidativnog sušenja i prije aplikacije se mora ukloniti s površine, pošto se takve tvari ne mogu ponovo dispergirati. Kod dužeg i neprimjerenog skladištenja boje, može doći i do njezinog geliranja (postaje gumena) u kanti. Gelirana boja nije primjerena za upotrebu jer se također ne može ponovo dispergirati.

4.6.1. Miješanje boje

Miješanje boje nije napose jednostavan posao, iako je često zanemarivan od strane ličilaca. Postoje primjeri nanošenja premaza, gdje je kod nekorektnog miješanja čak pola količine pigmenata ostalo na dnu kante i poslije bilo bačeno zajedno s kantom [14]. Takvim se pristupom, značajno smanjuje zaštitno djelovanje premaza. Miješanje boje se provodi strojno i ručno.

Strojno miješanje (slika 40 a) bi uvijek trebalo imati prednost pred ručnim, pošto se na taj način dobiva homogenije sredstvo, a i postupak je puno brži. Najčešće se primjenjuju pneumatski pognojene miješalice u obliku propelera. Pritom bi brzine miješanja trebale biti što manje kao bi se postiglo što bolje dispergiranje. Prevelike brzine, imaju za posljedicu miješanje boje sa zrakom, što može uzrokovati pojavu mjehurića i rupica u premazu. Ta pojava je posebno problematična kod rukovanja vodorazrjedivim bojama, jer je zrak u tiksotropnom materijalu jako teško eliminirati. Nakon miješanja, boja treba imati jednoličan izgled bez pojave tragova različitih nijansi i separacije pigmenata.

Ručno miješanje bi se trebalo provoditi samo iznimno i za boju u kantama do maksimalne količine 20 l [14]. Miješanje se provodi na način da se prvo tekući dio boje odvoji u novu čistu kantu, a slegnuti dio se zasebno miješa do postizanja pastoznog oblika. Kad slegnuta smjesa postane više tečnija, tada se tekući dio materijala vraća u kantu i nastavlja se miješati do dobivanja ujednačenog sredstva. Po završetku, boja se dodatno prelije par puta iz jedne kante u drugu kako bi se osigurala potpuna uniformnost. Ovaj pristup se može primijeniti i kod strojnog miješanja.

Dvokomponentni (2K) premazi je naziv za premaze koji otvrdnjavaju kemijskom reakcijom, a sastoje se od osnove i otvrdnjivača (tzv. baze i kontakta), koji se međusobno zamiješaju neposredno prije aplikacije. Od velike je važnosti prvo te dvije komponente zasebno promiješati. 2K boje su formulirane na način da kemijski reagiraju, a ako nisu dovoljno dobro zamiješane, kemijska reakcija možda neće biti uspješna. Baza i kontakt dolaze u različitoj boji, što omogućava kontrolu miješanja. Dobro zamiješana boja bi trebala imati jednoliku nijansu i konzistenciju. Ova grupa premaza obuhvaća najčešće 2K epoksidne i 2K poliuretanske premaze.



a) Strojno miješanje osnove 2K poliuretanskog vodorazrjeđivog premaza



b) Kontrola viskoziteta boje nakon razrjeđivanja

Slika 40. Priprema boje

4.6.2. Razrjeđenje boje

Razrjeđivači se u boju dodaju neposredno prije nanošenja sa svrhom da snize viskoznost i olakšaju nanošenje boje. Njihova primjena ovisi o postupku nanošenja i temperaturi okoline. Kod niskih temperatura, viskoznost boje je povećana, te se dodatkom razrjeđivača ona nastoji sniziti što će olakšati njeno raspršivanje. Rad sa razrjeđivačima zahtjeva povećani oprez, jer dolazi do zagađenja zraka, te znatno raste opasnost od trovanja, požara i eksplozije. Stoga se nastoje uvesti premazna sredstva sa što manjim udjelom hlapivih organskih tvari, i to zamjenom takvih tvari vodom (vodorazrjeđivi premazi), primjenom praškastih premaza ili 2K bezotaplanih premaza.

Kod razrjeđenja boje potrebno je kontrolirati **viskoznost**, jer preveliko razrjeđenje može uzrokovati curenje boje s vertikalnih površina. Viskoznost se u praksi redovito određuje mjerenjem vremena istjecanja boje iz posude poznatog volumena, u obliku pehara/časiće s otvorom na dnu (slika 40 b). Najčešći otvor je od 4 mm, ali postoje pehari s otvorom od 2, 3, 5, 6 i 8 mm [5].

Pehar se napuni bojom i prazni kroz otvor slobodnim istjecanjem, a pri tom se štopericom mjeri vrijeme istjecanja. Završetkom se smatra pojava prvog prekida kontinuiranog protoka boje. Rezultat je očitano vrijeme u sekundama. Ovaj postupak kontrole viskoziteta omogućava, jednostavan rad, lako čišćenje instrumenta i nisku cijenu.

4.7. Nanošenje premaza

Pravilan izbor postupka bojenja značajno utječe na cjelokupnu zaštitu površina, kako s obzirom na brzinu zaštićivanja, tako i s obzirom na kvalitetu izvedene operacije. Premazna sredstva nanose se četkama, lopaticama i valjcima, te prskanjem, uranjanjem, prelijevanjem i elektroferozom. Odabir određenog postupka nanošenja boje ovisi o vrsti premaza, brzini rada, veličini, obliku i dostupnosti površine, dostupnosti ventilacije, te prihvatljivošću za okoliš. Tablica 13 prikazuje odnos produktivnosti kod različitih postupaka nanošenja premaza.

Tablica 13. Produktivnost različitih postupaka nanošenja boje [14]

Postupak nanošenja	Površina [m ² /dan]
Četka	93
Valjak	186-372
Zračno prskanje	372-744
Bezračno prskanje	744-1115

4.7.1. Bojenje četkama

Primjena boje **četkama** je zahtjevan, dugotrajan i skup proces. Iz tih razloga veću primjenu imaju druge, brže metode. Ipak, četka je jedina metoda za primjenu boje u prostorima gdje je otežana ventilacija te u prostorima gdje postoji opasnost od požara i eksplozije. Nadalje, kod grubih i rupičastih površina, mogućnost penetracije boje postignuta ispravnom primjenom četke, ne može se postići niti jednom drugom metodom. Iz toga razloga, veliku primjenu četka ima za „*stripe coating*“ (slika 41). To je postupak kojim se dodatno zaštićuju područja kao što su spojevi, prijelazi, rubovi, zavari i druge neravne površine, kako bi se ostvarila potrebna debljina sloja prevlake. Isto tako, četka se primjenjuje kod lokalnih popravaka premaza, tj. kod tzv. *flekanja*. Prednost četkanja je i ta što se može raditi bez razrjeđivača, jer proizvođači uglavnom proizvode boje koje imaju viskoznost prilagođenu ovoj vrsti nanošenja. Zbog svojih prednosti četka je neophodna u zaštiti materijala od korozije. Nedostatak premazivanja četkama je niska produktivnost te pojava tragova (pruga) od kista, što uzrokuje lokalnu neravnomjernost debljine premaza i djeluje neestetski [28, 52].



Slika 41. *Stripe coating* zavora u spremniku tereta, *Chemical tanker*, Brodogradilište Uljanik

4.7.2. Nanošenje boje lopaticama

Lopatice (spatule) služe za nanošenje kitova i nekih pastoznih premaza s velikim udjelom suhe tvari tako da se dobiju debele prevlake preko 0,1 mm koje su često neravnomjerne i hrapave. Korištenjem lopatica postiže se slabije utrljavanje boje u odnosu na četkanje [28].

4.7.3. Bojenje valjcima

Valjak se najviše upotrebljava za aplikaciju boje na širokim ravnim površinama te žičanim pregradama. Valjci lošije utrljavaju boju u odnosu na četke, ali je sloj glatkiji i ravnomjerniji. Gubici su pri nanošenju minimalni, a razrjeđivač uglavnom ne treba dodavati. Nedostatak primjene valjka je u tome što, bez obzira na sposobnost radnika, ostavlja tanak porozan sloj, zbog čega je penetracija vrlo slaba, a i teško je postići deblje premaze. Zbog toga se valjak ne preporučuje za nanošenje temeljnih premaza. Postupak je produktivniji od četkanja, a u glavnom se upotrebljava za završno lokalno dotjerivanje [28, 52].

4.7.4. Prskanje boje

Prskanje ili štrcanje boja i lakova je vrlo varijabilan postupak sa mnogim specifičnostima i prednostima pred ostalim. Prskanje se može obavljati komprimiranim zrakom, bezračnim ili elektrostatičkim postupkom.

Za **zračno prskanje** (slika 42) služe pištolji u koje se uvodi zrak pod tlakom 0,12 do 0,5 MPa, i premazno sredstvo koje se zrakom raspršuje. Premazno sredstvo se u pištolj nasisava iz spremnika koji je montiran ispod raspršivača, i to podtlakom koji nastaje na ušću zračne mlaznice, ili se gravitacijom, odnosno stlačenim zrakom tlači iz spremnika.



Nalijevanje boje u spremnik na pištolju



Zračno rasprskavanje boje

Slika 42. Primjena zračnog prskanja

Za razliku od nanošenja boje četkama ili valjcima, kod nanošenja zračnim prskanjem potrebno je prilagoditi viskoznost boje kako bi se omogućilo njeno kvalitetno raspršivanje. Viskoznost valja sniziti dodavanjem razrjeđivača u boju, što produžuje sušenje, daje tanje i poroznije slojeve, povećava opasnost od požara i eksplozije te zagađuje radnu okolinu. Rad pri niskim tlakovima i velikom količinom zraka za posljedicu ima gubitak boje u okolinu uslijed preprskanja tzv. *overspraya*, koji iznosi od 20 do 50%. Veliki utjecaj na gubitak boje ima i pravilna tehnika nanošenja. Udaljenost ušća pištolja od obradka bi trebala biti 150-200 mm, a mlaz širok otprilike 300 mm. Glavna je prednost zračnog prskanja ravnomjerna debljina prevlake, njen visoko estetski dojam i visoka produktivnost, zbog čega se ovaj postupak uvelike primjenjuje u automobilske industriji [14, 28].

Kod **bezračnog prskanja** ili *airless* postupka, mlaz premaznog sredstva nastaje u pištolju bez miješanja sa zrakom, tako da se boja snažno protjera kroz uzak otvor, mlaznicu visokotlačnim potiskivanjem zrakom (pneumatski) ili pumpom za boju (hidraulički). Tlak se kreće od 1 do 30 MPa. Najjednostavniji uređaji za bezračno prskanje su tzv. *sprejevi*, metalne doze pod tlakom ukapljenog plina, koji se upotrebljavaju u kućanstvu i kod manjih popravaka, te pištolji s membranskom pumpom [28].

Profesionalni bezračni uređaji redovito rade tlakovima iznad 10 MPa i daju usmjeren mlaz bez pojave magle, a primjena razrjeđivača obično nije potrebna ili je minimalna. Produktivnost zaštićivanja je zamjetno veća nego pri zračnom prskanju, a dobivaju se deblje prevlake, pa je ponekad moguće smanjiti broj slojeva u premaznom sustavu. Udaljenost između mlaznice i radnog komada kod prskanja treba iznositi od 300 do 400 mm. Snažan mlaz pod visokim tlakom daje izvrsnu penetraciju, što je posebno važno pri nanošenju temeljnog premaza, ali otežava dobivanje potpuno glatkih prevlaka i smanjuje estetski dojam.

Mlaznica je definirana kutom lepeze koju stvara i otvorom. Nazivni, uobičajeni otvori su od 0,23 do 0,67 mm, dok su kutovi lepeze od 10 do 80°. Veći kut lepeze daje veću širinu prskanja. Širine prskanja su od 50 do 300 mm. Primjere primjene bezračnog nanošenja premaza prikazuje slika 43.



Nanošenje završnog poliuretanskog sloja na nadvodni dio broda, Brodogradilište Uljanik



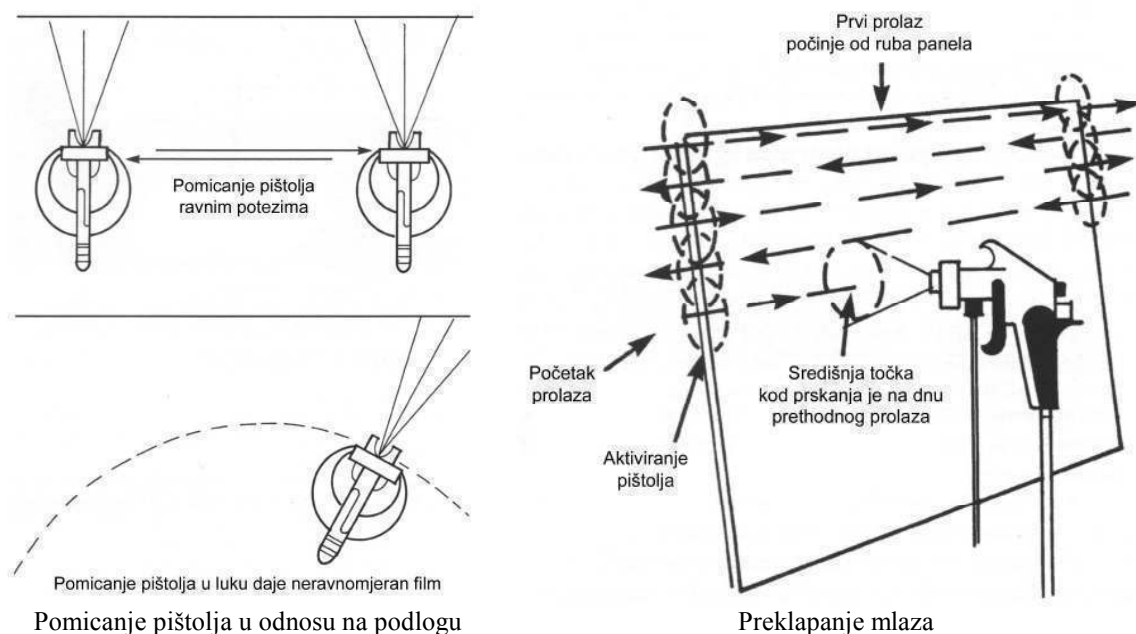
Nanošenje završnog sloja antifoulinga na podvodni dio broda, Brodogradilište Viktor Lenac

Slika 43. Bezračni postupak nanošenja boje na vanjsku oplatu brodova za prijevoz automobila

4.7.4.1. Značajke tehnike prskanja boje

Značajan utjecaj na kvalitetu filma, ali i kontroliranu potrošnju boje ima pravilno nanošenje, koje uvelike ovisi o vještini radnika.

Kod prskanja boje potrebno je držati se propisane udaljenosti, koja kod zračnog prskanja iznosi 150-200 mm, dok je kod bezračnog prskanja ta udaljenost nešto veća i iznosi 300-400 mm. Prskanje boje s prevelikim razmakom od radnog komada rezultira tankim i nekontinuiranim filmom, a također se pojavljuje rasipanje boje u okolinu. Kod premale udaljenosti ostvaruje se predebeli sloj, što može rezultirati pogreškama u filmu (smanjena elastičnost, curenje, naboranost, gubitak prionjivosti) te također povećanu potrošnju boje. Dijelovi konstrukcija koji se sastoje od profila, ukrućenja, prolaza, spojeva, s puno rubova, kutova, te druga teško pristupačna mjesta se prskaju prvim. Zatim se prskaju ostale površine. Pištolj valja pomicati lijevo-desno-lijevo ravnim potezima, i to tako da mlaz uvijek udara okomito o podlogu. Uspravne i kose plohe počinju se prskati odozgo, a vodoravne od bližeg prema udaljenijem kraju. Velike plohe prskaju se unakrsno (jedan put vertikalno, pa jedan put horizontalno). Lepeza mlaza je ovalnog oblika sa zašiljenim krajevima. Kod prskanja je potrebno raditi preklapanje mlaza preko krajeva, što je 15-20% po prolazu. Kod konstrukcija složenog oblika, preklapanje iznosi i do 50% [14, 41]. Slika 44 prikazuje smjernice za pravilnu tehniku prskanja boje.



Slika 44. Smjernice za pravilan rad [41]

Za **elektrostatsko prskanje** boja i lakova nužan je visok napon (30-150 kV) između pištolja i obradaka koji su obješeni na uzemljeni prijenosnik (obično lančani transporter). Ušće pištolja se redovito nabija negativno, a transporter s obracima pozitivno. Zbog snažnog električnog polja ionizira se zrak između pištolja i podloge tako da se oko kapljica boje/laka gomilaju ioni, što izaziva privlačnu Coulombovu silu između njih i uzoraka. Generator istosmjernog napona ugrađuje se u sam pištolj ili se smješta van njega. Potrebe struje su vrlo male (100-200 μA), pa generator može biti vrlo malen.

Raspršivanje se uglavnom izvodi stlačenim zrakom. Premazno sredstvo se mora razrijediti, ali su gubici prskanjem minimalni (5-10%). Profilirane predmete s dubokim udubinama je nemoguće ravnomjerno prevući elektrostatskim prskanjem, jer unutar udubina nema električnog polja (tzv. *Faradayev kavez*), pa se takva mjesta moraju obojati nekim drugim postupkom [28].

4.7.5. Bojenje uranjanjem i prelijevanjem

Uranjanjem se boje nanose prvenstveno na manje predmete jednostavnog oblika, koji se proizvode u velikim serijama. Pritom je nužno boju razrijediti, a višak premaza nakon vađenja uzoraka ocijediti. Prednost uranjanja su minimalni gubici boje. Nedostatak je nemogućnost dobivanja jednolično debele prevlake na predmetima kompliciranog oblika [28].

Prelijevanje je postupak koji je pogodan za veće rešetkaste i rebraste predmete (npr. transformatorske kotlove) po čijim se površinama premazna sredstva lako razlijevaju. Boja se kroz mlaznice ili dugačke proreze (tzv. bojenje zavjesom) prelijeva na predmete, a višak se skuplja u spremniku ispod zone prelijevanja i ponovo primjenjuje. Na taj su način gubici premaznog sredstva neznatni. Premazna se sredstva razrjeđuju, kako bi se što ravnomjernije razlila po obratku. Ujednačenost debljine prevlake, postiže se na način da se obradak nakon prelijevanja drži oko 10 min iznad posude s razrjeđivačem tj. u zraku zasićenom njegovim parama. Time se koči hlapljenje, što olakšava razlijevanje premaza u ravnomjernu i glatku prevlaku [28].

4.7.6. Nanošenje boje elektroforezom

Elektroforeza je postupak kojim se bojaju metali u vodenim disperzijama ili otopinama boja i lakova, u kojima postoje pozitivno ili negativno nabijene čestice polimernog veziva s pigmentima, pri čemu je voda suprotno nabijena. Pod djelovanjem istosmjernog električnog polja čestice premaza putuju prema suprotno nabijenom obratku, a voda u suprotnom smjeru. Posljedica toga je dobivanje skoro suhog naliča. Postupak traje 1-5 min nakon kojega se dobivaju prevlake prilično jednolične debljine. Postupak je pogodan samo za temeljne premaze debljine 20-35 μm (npr. za auto karoserije). Prikladnom formulacijom premaznog sredstva moguće je za elektroforezu upotrijebiti gotovo sva veziva, ali se najčešće upotrebljavaju akrilati, alkidi, poliesteri, epoksidi, aminoplasti i fenoplasti. Sami uređaji za elektroforetičko ličenje jako su slični galvanskim uređajima, ali je potreban mnogo viši napon (50-300 V), uz gustoću struje 0,1 do 1 A/dm^2 [28].

4.8. Odabir sustava premaza

Odabir sustava premaza je najvažniji i stručno najzahtjevniji dio posla u procesu bojenja. Pri odabiru je potrebno uzeti u obzir izloženost (radno okruženje) konstrukcije koja se zaštićuje, funkciju, predviđeni rok trajanja zaštitnog premaza i mogućnost održavanja svakog sustava. Odabrani sustav premaza mora biti podoban i za primjenu. Potrebno je razmotriti zahtjeve u vezi sigurnosti, zdravlja i zaštite okoliša te klimatske uvjete prilikom rada. U vezi rukovanja, transporta, uskladištenja i montaže dijelova ili predmontažnih modula strukture, potrebno je uzeti u obzir mogućnosti izvedbe popravaka eventualnih oštećenja nastalih pri transportu, zatim, hoće li se izvoditi radioničko bojenje ili na "licu mjesta", koja zaštita će se koristiti kao privremena tokom montaže i sl.

Od ostalih čimbenika, svakako treba uzeti u obzir i stupanj nadziranja kvalitete izvođenja zaštite premazima. Kvalitetu izvedbe i pripreme površine nadzire proizvođač boje i naručitelj, jer oni jamče određenu trajnost zaštitnog sustava.

Cijena sustava premaza treba se razmotriti u odnosu na očekivani rok trajnosti konstrukcije, opseg i učestalost održavanja i na troškove mogućeg razdoblja ponovnog bojenja. Nakon što izabrani sustav premaza zadovoljava sve navedene zahtjeve i nakon što su predviđene sve dodatne okolnosti za nanošenje sustava premaza, izrađuje se radni plan. Radnim planom se definiraju upute za bojenje, raspored aktivnosti i raspodjela zaduženja, te se nastoji što bolje organizirati postupak nanošenja premaza. Planiranom organizacijom proces nanošenja premaza valja učiniti kontinuiranim, a time vremenski što kraćim, uz nužne planirane troškove, s obzirom da zaštita od korozije čini veliki udio u cijeni gradnje svake konstrukcije.

Prilikom odabira premaznog sistema potrebno je razmotriti pitanja kao što su:

- kakvi će biti eksploatacijski uvjeti kojima će premaz biti izložen,
- na koji način treba pripremiti površinu,
- kakvi će biti okolišni uvjeti prilikom nanošenja premaza,
- može li se odabrati premaz manje opasan za okoliš i čovjeka,
- kolika je cijena premaza po kvadratnom metru površine koja se zaštićuje.

4.8.1. Korozivnost okoliša

Koji sustav zaštite primijeniti, prvobitno ovisi o korozivnosti okoliša u kojemu će određena konstrukcija raditi. Čest je slučaj da je jedna te ista konstrukcija izložena različitim okolišnim opterećenjima, što dodatno otežava sam odabir. Primjer takve konstrukcije je brod, kojemu su različiti dijelovi izloženi različitim atmosferskim utjecajima.

Pomoć u odabiru premaznog sistema može se naći u normi *Boje i lakovi - Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja*, HRN EN ISO 12944 koja povezuje klasifikaciju medija s odgovarajućim premaznim sistemom. Normom su obuhvaćena i pravila za oblikovanje konstrukcije, pripremu površine, nadzor, specifikacije te laboratorijska ispitivanja. Namjena norme je postaviti opća pravila za planiranje, izbor antikorozivne zaštite i njeno izvođenje.

4.8.2. Zaštita premazima konstrukcija izloženih atmosferskim uvjetima

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije, a rezultat je djelovanja dvaju čimbenika, kisika i vlage. U nedostatku jednog od njih ne dolazi do korozije. U suhom zraku, kao što je onaj ispod ledišta vode, ili kod relativne vlažnosti manje od 60%, čelik ne korodira. Stoga je korozija zanemariva u polarnim predjelima i u vrućim pustinjskim krajevima [12]. Kritičan nivo vlažnosti nije konstantan, već ovisi u materijalu koji korodira, sklonosti korozijskih produkata da apsorbiraju vlagu te o prisustvu nečistoća u atmosferi.

Atmosferska korozija je posebno jaka u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. Norma HRN EN ISO 12944-2 definira korozivnost okoline preko gubitka mase po jedinici površine (g/m^2), odnosno debljine (μm), nezaštićenog niskolegirajućeg čelika ili cinka. Okoliš u kojem je gubitak mase najmanji je kategoriziran kao C1, dok je sa C5-M kategoriziran okoliš u kojem je gubitak materijala najveći (tablica 14).

Tablica 14. Kategorija korozivnosti i primjeri okruženja [53]

Kategorija korozivnosti	Gubitak mase po jedinici površine/gubitak debljine (poslije prve godine izlaganja)				Primjeri tipičnog okruženja u umjerenoj klimi	
	Niskougljični čelik		Cink		Vanjsko	Unutarnje
	Gubitak mase	Gubitak debljine	Gubitak mase	Gubitak debljine		
	g/m^2	μm	g/m^2	μm		
C1 jako mala	≤ 10	$\leq 1,3$	$\leq 0,7$	$\leq 0,1$	-	Grijane građevine s neutralnom atmosferom. Uredi, trgovine, škole, hoteli.
C2 mala	$> 10-200$	$> 1,3-25$	$> 0,7-5$	$> 0,1-0,7$	Okruženja sa malim zagađenjem. Najčešće sela.	Negrijane građevine. Garaže, sportske dvorane.
C3 srednja	$> 200-400$	$> 25-50$	$> 5-15$	$> 0,7-2,1$	Gradska i industrijska okruženja, srednje zagađenje sumporovim dioksidom. Obalna područja s malim salinitetom.	Proizvodne prostorije s velikom količinom vlage i malim zagađenjem zraka. Pogoni za proizvodnju hrane, pivovare, mljekare, praonice rublja.
C4 visoka	$> 400-650$	$> 50-80$	$> 15-30$	$> 2,1-4,2$	Industrijska i obalna područja sa srednjim salinitetom.	Kemijski pogoni, bazeni, pristaništa brodova i čamaca.
C5-I jako visoka (industrija)	$> 650-1500$	$> 80-200$	$> 30-60$	$> 4,2-8,4$	Industrijska područja s visokom količinom vlage i agresivnom atmosferom.	Objekti ili okruženja s konstantnom kondenzacijom i velikim zagađenjem.
C5-M jako visoka (more)	$> 650-1500$	$> 80-200$	$> 30-60$	$> 4,2-8,4$	Obalna i morska područja s visokim salinitetom.	Objekti ili okruženja s konstantnom kondenzacijom i velikim zagađenjem.

Norma u dijelu 12944-5, definira životni, tj. eksploatacijski vijek sustava premaza kao:

- kratkotrajni: 2-5 godina,
- srednjetrojajni: 5-15 godina,
- dugotrajni: > 15 godina.

Nakon što je klasificiran okoliš u kojem će konstrukcija djelovati, i definirana potrebna trajnost zaštite, tada se pristupa odabiru odgovarajućeg sustava premaza. Premazi za atmosfersku zaštitu moraju biti otporni na koroziju, padaline, močenje i sušenje, promjene temperatura, djelovanje UV zraka, moraju se lako održavati, a također moraju biti i dekorativni. Norma HRN EN ISO 12944-5 daje primjere premaznih sistema koji su se pokazali odgovarajućima za konstrukcije izložene različitim korozivskim sredinama prema HRN EN ISO 12944-2, na temelju dosadašnjeg saznanja i primjene (tablica 15).

Tablica 15. Sustavi premaza za niskougljični čelik za korozivnost okoliša C2-C5 [53]

Početni premazi				Pokrivni premazi	Sustav premaza		Očekivana trajnost sustava														
Vezivo	Temeljni premaz	Broj slojeva	DSF, μm	Vezivo	Broj slojeva	DSF, μm	C2			C3			C4			C5-I			C5-M		
							L	M	H	L	M	H	L	M	H	L	M	H	L	M	H
AK, AY	Misc.	1-2	100	-	1-2	100															
AK	Misc.	1-2	80	AK	2-4	160															
EP	Misc.	1	160	AY	2	200															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	AY, CR, PVC	2-3	160															
AK, AY, CR, PVC	Misc.	1-2	80	AY, CR, PVC	3-5	200															
EP, PUR	Misc.	1-2	120	AY, CR, PVC	3-4	200															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	AY, CR, PVC	2-4	200															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	AY, CR, PVC	4-5	320															
EP	Misc.	1-2	80	EP, PUR	2-3	120															
EP	Misc.	1-2	80	EP, PUR	3-5	200															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	EP, PUR	3-4	200															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	EP, PUR	3-4	240															
EP	Misc.	1-2	80	EP, PUR	3-5	280															
EP, PUR, ESI	Zn (R)	1	60	EP, PUR	3-4	320															
EP, PUR	Misc.	1-2	80	EP, PUR	3-4	320															
AK – alkid	PUR – poliuretan	PVC – polivinilklorid		DSF – debljina suhog filma, μm																	
AY – akril	ESI – etil silikat	Zn (R) – pigment cinkov prah																			
EP – epoksi	CR – klorkaučuk	Misc. – ostali pigmenti																			

4.8.3. Zaštita premazima konstrukcija u tlu i vodi

Korozija metala u tlu obuhvaća lokalne elektrokemijske procese potpomognute djelovanjem vodene faze na površini metala. Na te procese utječu: vrsta tla, sadržaj vlage u tlu, pristup kisika iz atmosfere na metalnu površinu, biološki i kemijski sastav tla, sadržaj topljivih iona, pH vrijednost tla i dr. Povećanjem dubine ukopanih konstrukcija opada sadržaj kisika u tlu, a time i korozivnost tla. Međutim, ako postoje uvjeti za anaerobnu sulfatnu koroziju koja je rezultat djelovanja sulfatnih anaerobnih bakterija, korozija može biti vrlo agresivna [12]. Sulfatne anaerobne bakterije (*desulfovibro desulfuricans*) reduciraju sulfate u sulfide, $\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{O}_2$, koji direktno učestvuju u korozivskom procesu kao katodni depolarizator. Mikroorganizmi također razaraju prevlake biokemijskim procesima.

Poznavanjem svih parametara tla, moguće je predvidjeti nastajanje korozije na određenom mjestu, što je posebno važno kod projektiranja sustava zaštite, ali i održavanja ukopanih konstrukcija kao što su plinovodi, naftovodi i dr.

Korozijski je proces u morskoj vodi, zbog prisutnih klorida i stalnog kretanja mora ili objekta koje se želi zaštititi bitno ubrzan. Morska voda je otopina soli koja se zbog prisutnosti mikroorganizama, algi, ima posebna obilježja. Prisutni organizmi prirastaju uz objekt, mijenjaju njegove korozijske karakteristike, oštećuju zaštitne organske premaze te mijenjaju plovne karakteristike brodova ili toplinske karakteristike rashladnih sustava kad se more koristi kao rashladno sredstvo [13].

Norma HRN EN ISO 12944-2 kategorizira okruženje ukopanih i uronjenih konstrukcija (tablica 16). Prema klasificiranom okruženju, norma u dijelu HRN EN ISO 12944-5 preporuča određeni sustav premaza (tablica 17).

Tablica 16. Kategorije vode i tla [53]

Kategorija	Okruženje	Primjeri okruženja i konstrukcija
Im1	Uronjeno u slatku vodu.	Riječna postrojenja, hidroelektrane.
Im2	Uronjeno u slanu vodu.	Lučka područja i konstrukcije kao što su brane, molovi, pristaništa te objekti morske tehnike (<i>offshore</i>).
Im3	Ukopano u tlo.	Ukopani tankovi, čelični stupovi i cijevi.

Najvažnije je svojstvo prevlaka na metalnim konstrukcijama u vodi i tlu visoki električni otpor, koji je razmjeran specifičnom otporu (električnoj otpornosti) osnovne tvari prevlake i njezinoj debljini. Izolatori (dielektrici) u zaštitnim prevlakama imaju specifični otpor između 10^{12} i $10^{16} \Omega\text{m}$, a debljine prevlake kreću se od 0,3 do 12 mm. Prevlake deblje od 1 mm često se nazivaju *oblogama*. Debele se prevlake redovno nanose višeslojno, a često se i armiraju (ojačavaju), npr. staklenom tkaninom, ugljikovim ili armidnim vlaknima i sl.

Izolatorske prevlake za metalne konstrukcije u vodi i tlu moraju imati izvrsna mehanička svojstva, i to prije svega žilavost, tvrdoću i čvrstoću prijanjanja (adheziju) na podlogu, kako bi se u što većoj mjeri spriječila oštećenja pri prijevozu i montaži. Povoljna mehanička svojstva prevlaka/obloga mora zadržati pod svim okolnostima kojima je izvrnuta pri rukovanju i u eksploataciji. Pri sniženim temperaturama prevlaka ne smije postati prekrhka, pri povišenim se temperaturama ne smije lijepiti niti postati premekana, a pri brzim temperaturnim promjenama moraju se sačuvati odsutnost pukotina i čvrsta veza s podlogom. Osim toga, propusnost prevlake/obloge za vodu i kisik mora biti što manja.

Valja naglasiti da nije moguće potpuno izbjeći oštećenja izolatorskih prevlaka na metalnim konstrukcijama niti pri rukovanju niti u eksploataciji. Prevlake se često dodatno oštećuju zavarivanjem. Zbog svega toga nužno je i reparaturno terensko prevlačenje koje nije lako kvalitetno obaviti. Oštećenja prevlaka i nepouzdanost njihove reparature čine nužnom primjenu dodatne metode sprečavanja korozije metalnih konstrukcija u vodi i tlu, tj. katodne zaštite [27]. Za zaštitu od korozije u vodi u tlu najčešće se koriste prevlake (premazi i obloge) od polietilena, bitumena, katrana, vinilne, epoksidne i poliuretanske smole, klorirane gume, butilne gume i drugih elastomera.

Tablica 17. Sustavi premaza za niskougljični čelik za kategorije okoline Im1, Im2, Im3 [53]

Početni premazi				Pokrivni premazi	Sustav premaza		Očekivana trajnost sustava		
Vezivo	Temeljni premaz	Broj slojeva	DSF, μm	Vezivo	Broj slojeva	DSF, μm			
EP	Zn (R)	1	60	EP, PUR	3-5	360			
EP	Zn (R)	1	60	EP, PURC	3-5	540			
EP	Misc.	1	80	EP, PUR	2-4	380			
EP	Misc.	1	80	EPGF, EP, PUR	3	500			
EP	Misc.	1	80	EP	2	330			
EP	Misc.	1	800	-	-	800			
ESI	Zn (R)	1	60	EP, EPGF	3	450			
EP	Misc.	1	80	EPGF	3	800			
EP, PUR	Misc.	-	-	-	1-3	400			
EP, PUR	Misc.	-	-	-	1-3	600			
EP - epoksi ESI – etil silikat PUR – poliuretan									
PURC – kombinacije poliuretana EPGF – epoksi smola ojačana staklenim vlaknima									
Zn (R) – pigment cinkov prah Misc. – ostali pigmenti DSF – debljina suhog filma, μm									

Danas sve veću primjenu ima i suvremeni sustav zaštite od korozije koji se temelji na viskozno-elastičnom materijalu *poliolefinu* koji čini nepropusnu barijeru između konstrukcije i okoline. Poliolefinska prevlaka (patent tvrtke *Stopaq* iz Nizozemske) je potpuno inertna, nepropusna za vodu i kisik, otporna na kloride, na razvoj osmoze te katodnu delaminaciju, a prijanja i na mokru površinu, što je čini posebno prikladnom za zaštitu podvodnih konstrukcija. Na podlogu se nanosi u obliku kitova, pasti ili traka, a ima veliku primjenu za zaštitu magistralnih cjevovoda, vodovoda, montažnih spojeva, prirubnica, problematičnih mjesta prijelaza zemlja-zrak, zona zapljuskivanja (engl. *splash zone*) offshore konstrukcija, stupova mostova, molova i sl.

4.9. Specijalne boje

Svaka prevlaka mora štiti podlogu, ali glavna svrha prevlačenja može biti različita. U skupinu specijalnih boja svakako se može uvrstiti radionički premaz odnosno shopprimer, boja koja se nanosi na metal odmah po završetku primarne pripreme površine, a služi kratkotrajnoj zaštiti čeličnih limova i profila tijekom gradnje. Nadalje, tu su premazi protiv obraštanja odnosno *antifouling* premazi koje nalazimo isključivo u brodogradnji, a imaju svrhu zaštite podvodnog dijela konstrukcije od obraštanja biljnim i životinjskim organizmima. Tu su još protuklizne boje (engl. *non-slip paints*) koje koriste se na površinama za hodanje, a svojstvo hrapavosti moraju zadržati i u slučaju da je površina onečišćena, primjerice uljem, te protupožarne boje koje sprječavaju širenje vatre [52].

4.9.1. Radionički temeljni premazi – shopprimeri

Shopprimeri su specijalna brzосуšeća premazna sredstva koja služe za privremenu radioničku zaštitu čeličnih limova i profila u periodu gradnje konstrukcije, tj. do faze nanošenja specificiranog sustava premaza [54]. Još se nazivaju i temeljnim premazima za predkonstrukcije, a nanose se u radionicama neposredno poslije procesa sačmarenja.

Privremena radionička zaštita je automatiziran proces koji se sastoji od transporta limova i profila, kontroliranog sušenja, primarne pripreme površine (mlazom abraziva, tzv. sačmarenjem) i vrlo zahtjevnog postupka pripreme i aplikacije shopprimera (slika 45). Priprema površine se uglavnom izvodi u standardu Sa 2,5 (ISO 8501-1) i stupnju hrapavosti $Rz < 70 \mu m$, dok konfiguracija površine ne smije imati oštre vrhove (primjena okrugle sačme) koji bi mogli probiti mokri premaz. U pravilu se radi o hrapavosti površine N10 prema Rugotestu No. 3, sukladno normi ASTM D4417 [55].



Slika 45. Radionica za privremenu radioničku zaštitu, Brodogradilište Uljanik

Kako privremena radionička zaštita prethodi svim tehnološkim procesima izrade i montaže konstrukcije, shopprimeri moraju udovoljiti slijedećim specifičnim zahtjevima [54, 56]:

- primjenjivi za automatsko nanošenje raspršivanjem u tankom sloju ($DSF < 25 \mu m$),
- imati što kraće vrijeme sušenja (3 do 5 minuta),
- postojanost na visokim temperaturama,
- ne smiju oslobađati otrovne plinove tijekom zavarivanja ili rezanja,
- ne smiju utjecati na brzinu i kvalitetu zavarivanja ili rezanja,
- ne smiju utjecati na mehanička svojstva zavarenog spoja,
- sposobnost da izdrže grubo rukovanje,
- moraju biti otporni na atmosferilije,
- kompatibilnost s konačnim sustavima premaza.

Vrste shopprimera

1. Na bazi PVB (polivinil butiral)

PVB ima nisku otpornost na lužine i sklonost stvaranju mjehura na uronjenim površinama, sa i bez sistema katodne zaštite narinutim naponom. Ograničena trajnost premaza [54].

2. Epoksi

Epoksi je vrlo uspješan shopprimer koji daje dobru otpornost na atmosferilije, kompatibilan je s većinom premaznih sistema i daje dobre rezultate na uronjenim površinama koje se dodatno štite katodnom zaštitom narinutim naponom. Za pigmentaciju se najviše koriste cink i željezni oksid [54].

Cink-epoksi shopprimer

Ako se za pigmentaciju koristi cink koji pruža zaštitu čeliku svojom žrtvenom radnjom, veliku pažnju treba posvetiti otklanjanju cinkovih spojeva prije nego se nanese specifičirani zaštitni premaz. Cinkovi spojevi stvaraju alkalični medij koji sa smolom iz boje saponificira. Teško su topivi u vodi i teško se odstranjuju s površine, a što se obavezno treba učiniti. Zbog ovih nepoželjnih svojstava cinkovih oksida više se koristi željezno-oksadni shopprimer [54].

Željezno-oksadni shopprimer

Željezno-oksadni shopprimer pruža relativno kraću zaštitu od cink-epoksi shopprimera. Prednost mu je u tome što se na površini ne stvaraju soli koje štetno djeluju na premazni sistem i koje je potrebno dodatno čistiti. Jeftiniji je od cink-epoksi shopprimera i razvija manje štetnih plinova za vrijeme rezanja i zavarivanja, a brzina rezanja i zavarivanja je znatno veća [54].

3. Cinksilikati

Cinksilikatni shopprimer je najtrajniji i ima najbolja antikorozivna svojstva. Premazno sredstvo je na bazi etilsilikatnog veziva, a kao pigment se koristi cink. Nedostatak im je što se s vremenom na površini stvaraju cinkovi oksidi, što zahtjeva visok stupanj čišćenja površina prije završnog premaza [54].

Razvojem treće generacije cinksilikatnih shopprimera s reduciranim udjelom cinka (udio cinka je 25 do 35%), smanjena je nepoželjna pojava cinkovih soli na zaštićenoj površini i omogućeno je kvalitetnije zavarivanje visokim brzinama. Reduciranje udjela cinka rezultiralo je i smanjenjem cijene, zbog čega se danas cinksilikatni shopprimeri primjenjuju u 90% brodogradilišta [55]. Važnija svojstva svih vrsta shopprimera dana su tablicom 18.

Tablica 18. Vrste shopprimera [54]

Svojstva	TIP SHOPPRIMERA			
	Cink epoksi	Cink silikat	Epoksi željezni oksid	PVB
Pakiranje	dvokomponentno	dvokomponentno	dvokomponentno	jednokomponentno
Otapalo Razrjeđivač	esteri, ketoni, aromati	voda, alkohol	esteri, ketoni, aromati	alkohol, ketoni
DSF [μm]	12 – 20	12 – 20	20 – 25	15 – 25
Antikorozivna svojstva	vrlo dobra	odlična	dobra	zadovoljavajuća
Mehanička čvrstoća	dobra	odlična	vrlo dobra	dobra
Utjecaj na zdravlje	pojava cinkove groznice	pojava cinkove groznice	neznatan	neznatan
Medupremazni interval	kritičan	kritičan	ponekad kritičan	dobar
Otpornost na katodnu zaštitu	dobra	dobra	dobra	ograničena

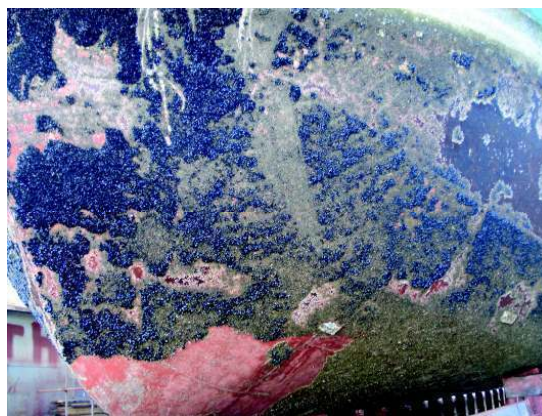
4.9.2. Antivegetativni premazi

Antivegetativni (protuobraštajni, engl. *antifouling*) premazi se koriste za zaštitu podvodnih dijelova broda protiv obraštanja biljnim i životinjskim morskim organizmima koje smanjuje brzinu broda i povećava potrošnju goriva. Antivegetativnim premazima štite se i drugi pomorski objekti (platforme, plutajući dokovi, bove) jer obraštanje povećava masu uronjene konstrukcije te izaziva anaerobnu koroziju metalnih površina.

Prema istraživanjima koje je 2002. god. provela mornarica SAD-a, teški obraštaj na podvodnom dijelu trupa jednog nosača zrakoplova uzrokuje povećanje potrošnje goriva za 40% kako bi se nadomjestio gubitak brzine od 1,5 čvor i postigla radna brzina od 20 čvorova. Za tanker od 250 000 tona nosivosti, kod obraštaja podvodnog dijela trupa od 5%, potrošnja goriva je povećana za 17% [57]. Također, s povećanom potrošnjom goriva rastu i emisije štetnih plinova (CO_2 , NO_x , SO_x) u okoliš. Općenito se smatra da prisutnost sluzi na podvodnom dijelu oplata broda uzrokuje povećanje otpora od 1-2%, morske trave otpor će povećati za 10%, a školjke na dnu za čak 40%. S pojavom obraštanja smanjuje se upravljivost broda, a rastu i troškovi održavanja. Brod mora češće u dok (slika 46), a priprema površine i nanošenje premaza iziskuju više vremena i sredstava. Obrašaj na brodu za posljedicu ima i širenje morskih organizama iz prirodnog staništa u područja gdje mogu predstavljati prijetnju ekološkoj ravnoteži [58].



Brod u suhom doku



Obrašaj na podvodnom dijelu broda

Slika 46. Dokiranje remorkera Smjeli, NCP Remontno brodogradilište Šibenik

Kroz povijest su se pojavile nebrojene metode zaštite od obraštanja (tretiranje katranom i voskom, ili pak primjena olovnih i bakrenih ploča kojima se oblagao drveni trup broda), a danas su u upotrebi isključivo premazi koji se razvijaju u sve kvalitetnija i okolišu ugodna rješenja. Danas se u zaštiti broskog trupa od obraštanja gotovo isključivo koriste premazi koji se mogu podijeliti na biocidne i neobraštajuće premaze.

4.9.2.1. Biocidni antivegetativni premazi

Učinkovitost biocidnih antivegetativnih premaza ovisi i o samom biocidu i o tehnologiji koja kontrolira otpuštanje biocida. Kao glavno biocidno sredstvo koristi se bakar (Cu_2O , CuSCN i metalni bakar), koji se zajedno s razgradivim pojačivačima dodaje u antivegetativni premaz. Bakar kao biocid je učinkovit protiv obraštaja životinjskih organizama, dok biljni organizmi pokazuju nešto veću otpornost prema njegovom djelovanju.

Prema mehanizmu otpuštanja biocida suvremena tehnologija AF premaza dijeli se na [59]:

- 1) tehnologija premaza baziranih na prirodnim smolama koji mogu biti:
 - a) premazi s topivom matricom (engl. *controlled depletion polymer*, CDP)
 - b) premazi s netopivom matricom (engl. *contact leaching antifoulings*, CLP)
- 2) tehnologija samopolirajućih kopolimera (engl. *selfpolishing copolymer*, SPC)
- 3) tzv. hibridna SPC/CDP tehnologija.

Antivegetativni premazi s topivom matricom, CDP, sadrže više od 50% prirodne smole ili njenih derivata u vezivu, a biocid je bakreni oksid zajedno s pojačivačima. Iako se u teoriji ovi premazi mogu otapati i imaju polirajući efekt, u praksi se to ne događa zbog gomilanja bakrenih soli i ostalih netopivih spojeva što stvara debeli iscrpljeni sloj. Karakteristike su im zadovoljavajuće za primjenu u područjima s niskom stopom obraštanja i na brodovima s kratkim intervalima između dokiranja [59].

Kod **premaza protiv obraštanja s netopivom matricom, CLA**, zbog malog udjela smole nema otapanja tijekom vremena pa se na površini stvara debeli *iscrpljeni* sloj (difuzija biocida iz dubljih slojeva je usporena, a prazna matrica povećava hrapavost). Premaz je moguće reaktivirati struganjem prazne matrice, ali to može izazvati ponovni rast morskih trava koje su se naselile u šupljinama [59].

Kod **samopolirajućih premaza protiv obraštanja, SPC**, biocidi se otpuštaju u procesu hidrolize ili ionskom zamjenom između akrilnog polimera i morske vode isključivo u blizini površine (sloj tanji od 30 μm) što omogućava kontrolu otpuštanja biocida i proizvodi efekt samozaglađivanja. Idealni su za primjenu na novogradnjama (čvrst i trajan film premaza). Dugi niz godina korišteni su samopolirajući premazi na bazi organokositrenih spojeva (TBT) koji su pružali potpunu zaštitu od obraštanja u periodu od 5 godina, a bilo ih je jednostavno nanositi. No ranih 80-ih godina 20. stoljeća uočeno je da organokositreni spojevi ne ubijaju samo organizme koji obraštaju brodove, već truju i široki spektar ostalih morskih organizama. U 90-tim godinama prošlog stoljeća su izbačeni iz upotrebe [60].

Glavni biocid danas je bakreni oksid zajedno sa pojačivačem cink oksidom (ZnO , ZnO_2), koji se brzo razgrađuje i ne akumulira se u morskom okolišu. SPC su mnogo učinkovitiji od CDP premaza (stopa otpuštanja biocida je konstantna dokle god postoji sloj premaza) [59].

Hibridni SPC/CDP premazi protiv obraštanja je kombinacija samopolirajućih premaza i CDP tehnologije na bazi prirodnih smola (mali udio otapala, smanjen iscrpljeni sloj). Smoli je dodan vodotopivi polimer (npr. bakreni akrilat) i pojačivač (cink-oksidi). Učinkovitosti i cijena ovog tipa premaza nalaze se između performansi i cijena SPC i CDP tehnologija [59].

4.9.2.2. Neobraštajući premazi – *Foul Release Coatings, FRC*

Sa stanovišta zaštite okoliša najpoželjniji pristup zaštiti broda od obraštanja svakako je onaj koji se ne osniva na otpuštanju biocida u morski okoliš. Od mnogih ideja samo je *foul release* tehnologija uspješno komercijalizirana. *Foul release* su premazi na bazi silikona, koji ne sadržavaju biocide, već obraštanje sprečavaju glatkoćom površine što otežava prianjanje morskih organizama.

Fluorirani silikonski elastomerni polimeri imaju dobra svojstva stvaranja tankog filma i kemijsku i biološku inertnost, ali su vrlo mekani, te podložni mehaničkim oštećenjima. Na brzim brodovima premaz se čisti od obraštaja samim prolaskom trupa kroz vodu dok je na sporim brodovima potrebno provoditi čišćenje (ispiranjem pod niskim tlakom). Unatoč atraktivnim karakteristikama neobraštajućih premaza do njihove šire primjene još nije došlo uglavnom zbog toga što većinu svjetske flote čine tankeri i brodovi za rasuti teret koji ne plovo pri dovoljno velikim brzinama i nemaju dovoljnu aktivnost da bi danas dostupni *foul release* premazi pokazali svoju učinkovitost i opravdali svoju cijenu koja je 5 do 10 puta viša od cijene ostalih AF premaza [59, 60].

4.9.3. Protuklizne boje

Protuklizne boje (engl. *non-slip paints*) se koriste na površinama za hodanje i voznim površinama kako bi se zadržala svojstva hrapavosti podloge i u slučaju kad je površina mokra ili onečišćena uljem. Protuklizni učinak premaza je rezultat primjesa kao što su pijesak i kvarcni prašak, koji nakon što se boja osuši izbijaju na površinu prevlake i daju potrebnu hrapavost. Premazi se nanose u što tanjem filmu, a osnova im je epoksidno ili poliuretansko vezivo [52].

Jedan od klasičnih načina zaštite od proklizavanja je da se na voznu površinu navare trake četvrtastog profila raspoređene u „riblju kost“. Protuklizni premazi su se nametnuli kao rješenje i za tu namjenu, jer se izbjegava zavarivanje. Na podlogu se prvo nanese premazno sredstvo, koje se zatim posipa s abrazivnim zrnima. Kako se premazno sredstvo suši tako se abrazivna zrnca učvršćuju u hrapavu protukliznu prevlaku. Protuklizni premazi se danas redovito upotrebljavaju na unutrašnjim rampama brodova za prijevoz automobila.

4.9.4. Protupožarne boje

Protupožarne boje se koriste za pasivnu protupožarnu zaštitu na način da sprečavaju širenje požara i usporavaju zagrijavanje podloge do kritičnih temperatura deformacije konstrukcijskih materijala, koje mogu ugroziti nosivost ili čak izazvati kolaps konstrukcije. Protupožarna boja određeno vrijeme (obično 30 do 60 minuta) održava stabilnost konstrukcije i time osigurava dodatno vitalno vrijeme za evakuaciju i gašenje požara. Primjerice, kod čelika kritična temperatura pri kojoj dolazi do gubitka mehaničkih svojstava iznosi 500 °C, dok je kod aluminija ta temperatura 200 do 250 °C [41].

Postoje dvije glavne vrste protupožarnih boja, a koje se mogu nanositi raspršivanjem, organske i anorganske. Od organskih premaza najviše se upotrebljavaju ekspandirajuće (tzv. termoreaktivne) boje, dok od anorganskih to su cementne prevlake. Za pasivnu zaštitu od požara primjenjuju se i izolacijske ploče kojima se konstrukcije oblažu.

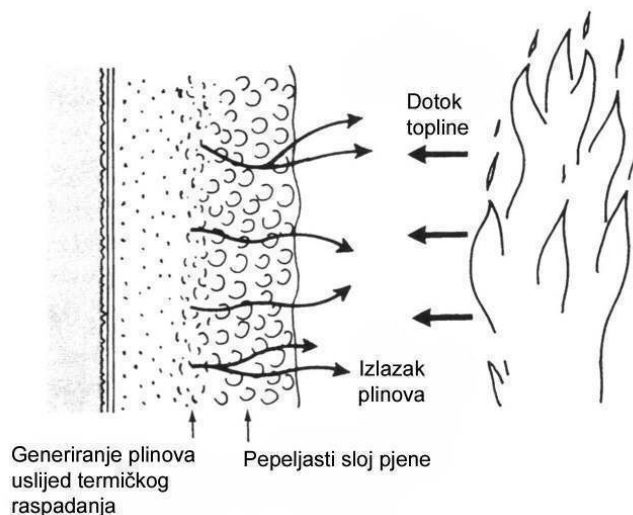
4.9.4.1. Princip djelovanja protupožarnih ekspandirajućih boja

Protupožarna ekspandirajuća boja kod pojave požara i razvoja visokih temperatura ekspandira i stvara zaštitnu izolirajuću pjenu koja usporava prijenos topline i štiti površinu od zagrijavanja na temperature kod kojih dolazi do promjene konstrukcijskih svojstva materijala. Ekspanzijom se volumen premaza povećava i više od 100 puta. Premaz debljine oko 1 mm, pod djelovanjem vatre ekspandira u zaštitni sloj pepeljastog krutog nanosa od oko 100 do 150 mm [61, 62].

Tri su osnovne aktivne komponente ekspandirajućih boja [61]:

- Katalizator – izvor kiseline, najčešće amonijev polifosfat,
- Izvor ugljika – u većini formulacija radi se o penteritritol ili dipentaeritritolu,
- Izvor inertnog plina – najčešće melamin ili dicijandiamid koji generiraju dušik.

Proces stvaranja termo izolacijske pjene (slika 47) iz premaza se odvija u nekoliko faza. Pri temperaturi od oko 250 °C amonijev polifosfat se djelomično raspada oslobađajući amonijak te prelazi u polifosfornu kiselinu, koja nakon toga ulazi u reakciju s poliolom oduzimajući mu vodu. Nastaje ugljično-polifosfatna struktura, tvorno tkivo buduće pjene. U narednoj fazi dolazi do raspadanja komponente (npr. melamina) koja predstavlja izvor inertnog plina, oslobađa se dušik, koji zatim vrši ekspandiranje materijala i stvaranje pjene.



Slika 47. Stvaranje izolacijske pjene kod izlaganja vatri [41]

Vrlo je bitno da se proces odvija po strogo određenoj dinamici tj. najprije se mora stvoriti materijal za pjenu, a tek nakon toga plin koji će ga ekspandirati. Pri tome je ključno da je pjena po volumenu što veća, kompaktna i bez pukotina, dovoljno čvrsta, te da što bolje prijanja za podlogu (nastala pjena ne smije otpasti s podloge ostavljajući je nezaštićenom). Uloga veziva je izuzetno važna u konačnoj kvaliteti tih vrsta premaza. Vezivo stvara film, a o njegovoj kompaktnosti tj. nepropusnosti ovisi svojstvo zadržavanja homogenosti i kompaktnosti stvorene pjene. Vezivo ima ključnu ulogu i za svojstva premaza u vremenu prije požara jer osigurava prevlaku dobrih fizičko-mehaničkih svojstava, odlične prionjivosti za podlogu, otpornu na mehaničke utjecaje i različite agense te na atmosferilije. Kao odgovarajuća veziva tijekom vremena izdvojili su se termoplastični akrilati, stirol-akrilati i vinilkloridi [61, 62].

5. Vodorazrjedivi premazi

Donošenje ekoloških regulativa i zakona o dopuštenoj količini ispuštanja organskih otapala u okoliš uzrokovala je brojne promjene u sastavu antikorozivnih premaza. Proizvođači boja i lakova bili su primorani razviti nove formulacije u kojima će smanjiti i s vremenom potpuno zamijeniti organsko otapalo, koje se pokazalo kao najveći zagađivač okoliša, novim i sigurnim proizvodima za okoliš i ljude.

Glavnina promjena započela je smanjivanjem udjela organskih otapala u premazu čijom se emisijom zagađuje okoliš te upotrebom premaza koji sadrže antikorozivne pigmente bez teških metala, koji su također štetni, a što je u konačnici rezultiralo razvojem novih, alternativnih sustava antikorozivnih premaza, tzv. ekološki prihvatljivih premaza. U grupu ekološki prihvatljivih premaza na čijem se razvoju intenzivno radi spadaju [7, 63]:

- vodorazrjedivi premazi,
- premazi s visokom suhom tvari,
- praškasti premazi i
- 100%-tni bezotapalni sustavi premaza.

Njihov razvoj ubrzo je doživio uzlet, počevši od tvrtki koje su htjele stvoriti dobru sliku o sebi u javnosti predstavljajući se kao firme koje vode brigu o okolišu proizvodeći manje količine štetnih proizvoda. Razdoblje razvoja ekološki prihvatljivih premaza proteže se do današnjih dana, a osim razvoja novih boja, razvijaju se i nove metode nanošenja i sušenja, sve sa ciljem da se smanji zagađenje okoliša i da se zaštiti zdravlje ljudi. Iako zahtjevi za smanjenjem emisije štetnih tvari postupno bivaju sve stroži, zbog ozbiljnosti situacije pritisak na smanjenje udjela organskih otapala u premazima danas je jako velik te se uskoro očekuje potpuni prelazak na nove materijale i tehnologije. Trendovi ka široj primjeni ekološki prihvatljivih premaza prisutni su kod razvijenih zemalja, ali i kod zemalja u usponu, kao što su Latinska Amerika, Azija i Pacifik.

Još od početka razvoja ekološki prihvatljivih premaza vodorazrjedivi su premazi zauzimali vodeće mjesto, a i danas su njihov razvoj i primjena daleko ispred razvoja i primjene ostalih premaza iz te skupine. Trend u industriji premaza od 1997. do 2007. godine (tablica 19) pokazuje kako od ekoloških premaza najveći porast imaju vodeni i praškasti premazi, pri čemu je proizvodnja konvencionalnih premaza na bazi otapala u opadanju [64].

Premazi s visokom suhom tvari bilježe konstantu količinsku proizvodnju, što znači da su se afirmirali u jednom području primjene i da se njihova primjena dalje ne širi.

Tablica 19. Trend u industriji premaza u Europskoj uniji [64]

Tehnologija proizvodnje	1997	2002	2007
Konvencionalni premazi sa otapalima	56,8%	50,5%	46,3%
Praškasti premazi	13,2%	16,0%	18,1%
Vodeni premazi	12,0%	15,3%	17,2%
Premazi sa velikim sadržajem suhe tvari	14,0%	14,1%	14,2%
UV otvrdnjavajući premazi	4,0%	5,1%	4,2%

Osim što predstavljaju ekološki vrlo prihvatljivu skupinu premaza, vodorazrjeđivi premazi pružaju vrlo dobru antikorozivnu zaštitu u gotovo svim korozivnim sredinama. Toj široj primjeni vodorazrjeđivih premaza pridonijeli su i sve stroži ekološki zakoni i regulative te osiromašenje sirovinskim izvorima.

5.1. Povijesni razvoj vodorazrjeđivih premaza

Vodorazrjeđivi premazi razvijeni su sa zadatkom zamjene organskih otapala vodom, koja prvenstveno ima prednosti u nezapaljivosti i neotrovnosti. Razvijali su se dugi niz godina kako bi se konačno dobili premazi koji imaju dobra zaštitna svojstva.

Razvoj vodorazrjeđivih premaza započeo je ranih 50-tih godina prošloga stoljeća, kada se javlja prva zakonska regulativa o dopuštenoj količini ispuštanja organskih otapala u okoliš. U prvoj fazi njihovog razvoja, dobiveni su jednokomponentni antikorozivni premazi na bazi termoplasta stiren-butadiena, termoplasta vinil-akrilata te alkidne emulzije. Ni jedna vrsta tih vodorazrjeđivih premaza nije imala širu industrijsku primjenu zbog brojnih nedostataka, prije svega zbog otežane aplikacije. Tek su se devedesetih godina 20. stoljeća alkidni vodorazrjeđivi premazi počeli primjenjivati u industrijske svrhe što je uvjetovala modifikacija alkidne emulzije. Prvoj fazi razvoja pripadaju i cink silikatni vodorazrjeđivi premazi. Iako ni oni nisu imali širu industrijsku primjenu, važno ih je spomenuti jer su ovom vrstom vodorazrjeđivih premaza zaštićeni cjevovodi u Australiji, a koji su i nakon 50 godina još uvijek u dobrom stanju, bez tragova korozije. Početkom 1960-tih godina počinju se razvijati i koristiti i akrilni vodorazrjeđivi premazi. Akrilna tehnika je dodatno poboljšana 1970-tih i iz tog vremena postoje i danas dobro zaštićeni spremnici za skladištenje koji su zaštićeni ovim premazima. Godine 1973. Tvrtka "Anchor Chemicals" predstavlja prvu generaciju epoksi VRP-a, a razvoj im se temeljio na sintezi novog veziva [7, 65, 66, 67].

Boje temeljene na ovoj vrsti epoksida imale su ozbiljna ograničenja i zbog toga su bile korištene samo u blažim atmosferskim uvjetima za zaštitu od korozije. Nakon 20 godina usavršavanja dobila se visokomolekularna gusta disperzija koja se danas na tržištu može mjeriti sa epoksi bojama na bazi otapala. Od sredine 1980-tih pojavljuje se i prva generacija vodorazrjedivih dvokomponentnih poliuretanskih boja koje su bitno poboljšane u 90-tima. U posljednjih 10 godina razvijeno je mnogo novih tehnologija vodorazrjedivih boja kao što su cinkom bogati epoksidi, dvokomponentni akrili, epoksi-esteri, poliesteri, butadien stiren, uretani itd. Posebna pažnja trenutno se počela posvećivati razvoju veziva kao što su fluoropolimeri i poliuretanske disperzije, aditivima koji će dodatno poboljšati svojstva vodorazrjedivih premaza i razvoju netoksičnih pigmenata koji će se moći koristiti u većini vodorazrjedivih premaza [7, 65, 66, 67].

Ukratko rečeno, vodorazrjedivi premazi doživjeli su tehnološki rast tijekom proteklih dvadeset godina, a koji je posebno intenziviran u proteklih pet godina zahvaljujući razvoju novih tehnologija. Taj trend će se i dalje nastaviti kroz sljedećih nekoliko godina, gdje će se sve više pažnje posvećivati i primjeni odgovarajućih pigmenata.

5.2. Osnovna svojstva vodorazrjedivih premaza

Vodorazrjedivi premazi koriste vodu kao otapalo i razrjeđivač, a sadrže i minimalni udio organskih otapala koji zagađuju okoliš. Primjenom vode smanjuje se emisija štetnih otapala u atmosferu. Utvrđeno je da je korištenjem vodorazrjedivih premaza godišnje smanjena emisija štetnih otapala za više od 50 g/l (emisija štetnih tvari mjeri se u g/l premaza) [67]. Još jedna prednost vodorazrjedivih premaza je u tome što koriste antikorozivne pigmente koji ne sadrže teške metale – olovo i krom, koji su otrovni.

Dobivanje vodorazrjedivih premaza složenije je nego dobivanje premaza na bazi otapala jer svaka komponenta ima posebnu funkciju. Bitno je odabrati takve komponente koje ne ometaju stvaranje filma, koje pružaju dobra zaštitna svojstva stvarajući barijeru između premaza i okoline te koje pružaju korozijsku otpornost. Da bi se mogle pravilno odabrati komponente bitno je poznavati proces stvaranja filma. U prvoj fazi stvaranja filma fizikalno sušivih vodorazrjedivih premaza dolazi do hlapljenja vode i vodorazrjedivih otapala koji ostavljaju gusto složeni sloj disperziranih polimernih čestica sa mikroskopskim kanalićima između njih. Ti kanalići nestaju nakon određenog vremena (često su to tjedni). U drugoj fazi stvaranja filma čestice se deformiraju iz njihovog početnog sfernog oblika što ima za posljedicu nastajanje kontinuiranog, ali tankog filma.

U trećoj fazi dolazi do procesa koalescencije prilikom kojeg se polimerne čestice umrežavaju jačajući film. Pošto je proces stvaranja filma dugačak, dodaju se organska otapala koja ubrzavaju taj proces. Ta organska otapala prilikom formiranja filma ishlapljuju što znači da i kod vodenih premaza postoji određena emisija štetnih otapala u atmosferu. Međutim, udio hlapljivih organskih spojeva, (VOC, engl. *Volatile Organic Compound*) je ispod graničnih vrijednosti dozvoljene emisije štetnih tvari u okoliš. Tablica 20 prikazuje sadržaj otapala ekološki prihvatljivih i konvencionalnih tipova premaza. Udio otapala u vodenim premazima iznosi maksimalno 20% ovisno dali se radi o vodotopivim ili vodorazrjeditivim premazima.

Tablica 20. Sadržaj otapala kod različitih tipova premaza [64]

Kategorija premaza	Sadržaj otapala [%]
Vodeni premazi	< 20
Praškasti premazi	0
Premazi sa visokom suhom tvari	< 30
Premazi sa niskim sadržajem otapala	< 10
Konvencionalni premazi sa otapalima	40 – 70

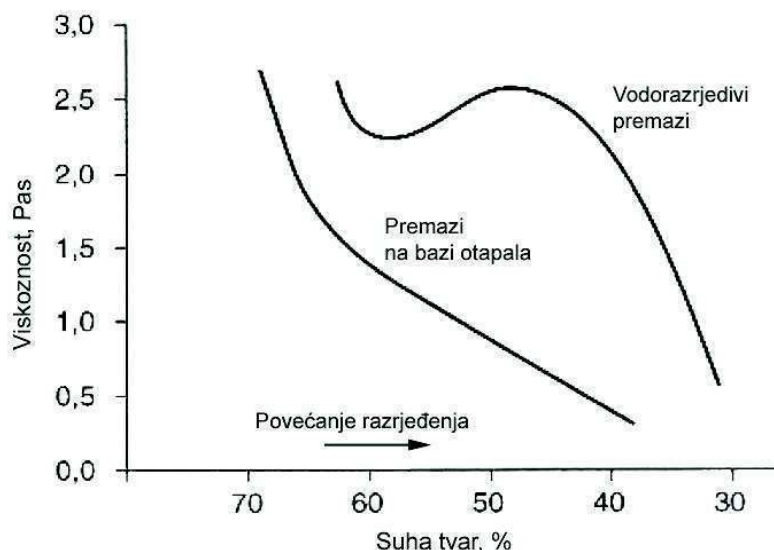
Film koji nastaje procesom koalescencije uz pomoć organskih otapala je čvrst i fleksibilan, no njegova trajnost ovisi o uvjetima u kojima se primjenjuje. Vodorazrjediivi premazi nisu pogodni za korištenje u vlažnim i hladnim uvjetima [68].

Kod primjene vodenih premaza svakako treba uzeti u obzir da se fizikalna svojstva vode i organskih otapala dosta razlikuju. Molekule vode imaju visok dipolni moment koji je odgovoran za visoku površinsku napetost. Površinska napetost vode iznosi 73 mN/m, što je bitno veće od površinske napetosti otapala (ksilen 28 mN/m) te željeza (44 mN/m) [69]. Zbog visoke površinske napetosti otežana je penetracija u prljave, prašnjave i relativno porozne površine. Ukoliko se vodorazrjediivi premaz nanese na neodmašćenu i neočišćenu metalnu podlogu dolazi do raznih grešaka premaza, prije svega neadekvatnog prijanjanja premaza, nezadovoljavajućeg pokrivanja rubova te pojave kratera. Iako i premazi na bazi otapala zahtijevaju dobro očišćenu i odmašćenu površinu radi postizanja visokokvalitetne prevlake, oni ipak nisu toliko osjetljivi na prisutnost masnoća ili drugih nečistoća. Naime, kod vodorazrjeditivih premaza i najmanja količina nečistoća i masnoća utječe na pojavu nepravilnosti na površini premaza ili dolazi do odvajanja premaza.

Samo nanošenje vodorazrjeditivnih premaza ne razlikuje se bitno od nanošenja premaza na bazi otapala. Najbitnije je prilikom nanošenja premaza osigurati potrebne uvjete kako bi se dobila kvalitetna zaštita od korozije. Najvažniji parametri pri nanašanju vodorazrjeditivnih premaza su temperatura $> 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i relativna vlažnost zraka $< 85\%$ [8]. Voda kao otapalo u vodorazrjeditivnim premazima pri višoj relativnoj vlazi zraka ishlapljuje izrazito sporo, stoga, ukoliko se premaz nanosi pri takvoj vlažnosti vrijeme sušenja filma je predugo, što dovodi do mogućnosti nastanka grešaka na površini premaza. S druge strane, preniska relativna vlažnost (ispod 30%) uzrokuje brzo sušenje filma, što najčešće dovodi do pojave nepravilno formiranog filma jer se voda „zarobi u unutrašnjosti“ premaza. Treba voditi računa i o kretanju zraka odnosno cirkulaciji iznad površine premaza jer kako voda isparava tako se vlažnost zraka iznad površine premaza povećava, a brzina isparavanja se smanjuje. Vlažnost može dostići 100%, a to će onda zaustaviti proces isparavanja

Važniju ulogu pri nanošenju premaza ima temperatura okolnog zraka. Svaka disperzija, na osnovu koje su napravljeni jednokomponentni premazi ima minimalnu temperaturu ispod koje ne tvori homogeni film. Uglavnom se minimalne temperature za stvaranje homogenog filma kreću oko $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da bi se omogućilo nanošenje jednokomponentnih premaza i na nižim temperaturama, moraju im se dodati razni koalescenti [25, 67]. Dodatkom koalescenata stvaranje homogenog filma može se odvijati i na temperaturama $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Osim što snižavaju minimalnu temperaturu tvorbe homogenog filma, oni također omekšavaju premaz i povećavaju količinu HOS-a u premazu. Dvokomponentni vodorazrjediivi premazi nemaju minimalne temperature ispod kojih ne tvore homogeni film, pa dodavanje koalescenata nije nužno. No, kako je stvaranje filma na niskim temperaturama dosta sporo što može za posljedicu imati pojavu raznih grešaka, dvokomponentnim se premazima također često dodaju razni koalescenti. Ponekad to vrijeme stvaranja filma na niskim temperaturama ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) bez koalescenata zna biti toliko sporo da ni inhibitori korozije u premazu ne uspiju zaustaviti koroziju na površini metala.

Za vodorazrjeditive premaze značajno je svojstvo pojave reološke anomalije, tzv. vodenog brijega, što je prikazano na slici 48. Ova reološka anomalija posljedica je stvaranja polimera te kompleksnog dobivanja vodorazrjeditivnih premaza disocijacijom polarnih dijelova u premazu, a odražava se prilikom razrjeđivanja premaza. Naime, vodorazrjeditivi se premazi mogu razrjeđivati do neke granice, a kad se ta granica prijeđe poremeti se ravnoteža strukture i premaz više nije primjeren za korištenje.



Slika 48. Reološka svojstva premaza na bazi otapala i vodorazrjedivih premaza [69]

5.3. Vrste vodorazrjedivih premaza

Vodorazrjedivi premazi su klasificirani prema načinu na koji je vezivo prevedeno u tekuće stanje [25, 67]:

- vodotopive smole,
- vodene disperzije i
- vodene emulzije (najčešće korištene).

Veziva za organske premaze su u većini slučajeva hidrofobna i ne mogu biti direktno otopljena u vodi. Postoje neke vodotopive smole, ali im je glavni nedostatak upravo osjetljivost na vodu nakon stvaranja filma. Iz tog razloga se koriste jedino kao dodatna veziva i u relativno malim udjelima. Za promjenu sustava smola u kojemu se organska otapala zamjenjuju vodom, bilo je potrebno povećati hidrofilnost polimernog sustava ugradnjom vodotopivih grupa ili uvođenjem površinskih aktivatora, čime su dobivena vodotopiva i vodorazrjediva veziva. Vodotopivost smole se postigla tako da su npr. karboksilne grupe u reakciji s aminima pretvorene u hidrofilne karboksilatne grupe:



Drugi tip veziva za vodene premaze je dobiven uvođenjem površinskih aktivatora što je omogućilo disperziju polimera u vodi. To su disperzijski dvofazni sistemi koji sadrže više ili manje hidrofobni polimer kao disperzivnu fazu i vodu kao disperzivni medij. U tablici 21 su dana usporedna svojstva vodotopivog i vodorazrjedivog veziva.

Tablica 21. Svojstva premaza na bazi vode

	Vodotopivo vezivo	Vodrazrjeditivo vezivo
Molekularna masa	Relativno niska	Dosta visoka
Zamjena organskih otapala vodom (reformulacija smola)	Neutralizacijom	Ugradnjom hidrofilnih grupa na polimernu matricu Miješa se sa vodom radi hidrofilnog dijela molekule.
Reološka svojstva	Reološka anomalija prilikom razrjeđivanja „vodeni brijeg“ – ograničena tiksotropnost premaza.	Gotovo Njutnovsko ponašanje.
Koalescenti (pomoćna organska otapala)	Potrebna relativno velika količina koalescenata.	Potreban mali dodatak koalescenata.
Sušenje	Slabo fizikalno sušenje, potrebno je umrežavanje s kisikom ili pomoću visokih temperaturama.	Zbog molekularne mase iznimno brzo fizikalno sušenje, može umrežiti sa drugim vezivima.
Pigmentiranje	Ne posjeduje visoko polarne molekule, lako dispergira pigmente, stabilna struktura.	Pigmenti se često teško dispergiraju u vezivu, može doći do uništenja veziva pri ribanju.
Sjaj	Omogućava visokosjajne premaze s lijepim izgledom filma.	Ograničenog sjaja zbog brzog umrežavanja veziva i mliječnosti disperzije.

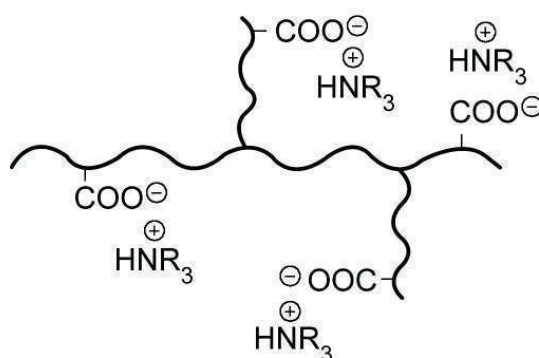
Nakon sušenja, svojstva i zaštitno djelovanje svake od grupa vodorazrjeditivih premaza ovisi o samim svojstvima veziva. Tako npr., neki premazi mogu postići izvanredna svojstva tvrdoće, otpornosti prema prljanju, korozijsku postojanost, a drugi postići visoki sjaj površine i otpornost na vlagu [70].

5.3.1. Vodotopive smole

Vodotopive smole sastoje se od polimera relativno niske molekularne mase ($M_r < 10.000$). Proizvedene su u organskom otapalu i reducirane vodom kako bi se dobila disperzija veziva u vodi. Vodotopivost se postiže neutralizacijom karboksilnih grupa s amonijakom ili hlapivim aminima, koji hlape za vrijeme stvaranja filma. Takve smole imaju ili karboksilne kiselinske grupe ili aminske grupe koje su barem djelomično neutralizirane sa nisko-molekularnim aminima ili kiselinama [4, 5, 8].

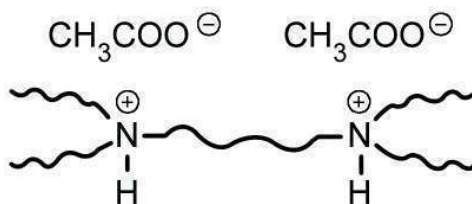
Ugradnjom funkcionalnih grupa na bazi amina u vezivnu smolu, koji imaju svojstvo da se dobro otapaju u vodi, polimerna matrica postaje hidrofilna čime se omogućuje njezino miješanje s vodom. Od velike je važnosti hlapljenje amina kod formiranja filma kako bi došlo do deaktivacije hidrofilnih grupa jer bi u protivnom polimer ostao topiv u vodi, što je za zaštitne premaze neprihvatljiv nedostatak.

Amini su organski derivati amonijaka (NH_3). To su najvažniji organski spojevi koji se ponašaju kao baze. Njihova hlapivost i jakost je vrlo važna za premaze. Ukoliko postoji manjak amina može doći do separacije faza u premazu. Dok veći dodatak amina poskupljuje premaz i pridonosi povećanju emisije hlapivih organskih spojeva u okoliš. Prema tome, potrebno je odabrati amin koji stabilizira disperziju pri niskim koncentracijama. Ovisno o broju vodika vezanih na dušikov atom razlikuju se primarni, sekundarni i tercijarni amin, a kojima se ostvaruje anionska stabilizacija vodotopivih veziva. Najčešće se koriste dimetiletanolamin (DMEA), trietilamin (TEA) i aminometilpropanol (AMP) [69]. Većina je vodotopivih smola anionskog tipa. Na slici 49 prikazana je neutralizacija anionskog polimera aminom.



Slika 49. Anionska stabilizacija vodotopivih smola [69]

Osim smola anionskog tipa, postoje i neke smole kationskog tipa. Da bi se postigla vodotopivost smola kationskog tipa potrebno ih je neutralizirati tvorbom amino skupina ($-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$) pomoću niskomolekularnih organskih kiselina (mravlje, octene i sl.), što je prikazano na slici 50.



Slika 50. Neutralizacija kationskog polimera (oligopolimer) organskom kiselinom [69]

Premazi na bazi vodotopivih smola sadrže samo oko 30 do 40% suhe tvari i relativno veliku količinu organskih otapala (10 do 15%) koja potječu iz proizvodnje preko polimerizacijskih ili polikondenacijskih reakcija u organskom mediju.

Pomoćna organska otapala (eng. *cosolvent*) su uglavnom alkoholi, glikol-eteri i ostala otapala koja sadrže kisik, a topiva su ili se miješaju s vodom. Kod formiranja filma, voda i koalescenti isparavaju iz premaza nakon čega dolazi do deformacije čestica veziva i njihova umrežavanja. Koalescenti su teško hlapiva otapala koja hlapljenjem povećavaju tlak u premazu i istiskuju vodu iz premaza van.

Brzina kojom voda migrira kroz premaz do njegove površine ovisi o razlici tlaka između vode u premazu i vlage u zraku koji cirkulira preko površine premaza. Iz tog je razloga isparavanje vode direktno u ovisnosti o relativnoj vlažnosti okoline. Gornja granica relativne vlažnosti zraka je 85%, što je i granica za većinu premaza na bazi otapala [8, 71]. Kod nanošenja premaza pri većoj relativnoj vlažnosti zraka, sušenje premaza je previše sporo. Sušenje se može provesti fizikalnim putem, pri povišenoj temperaturi ili kemijskim putem – oksidativno.

Većina veziva se može kemijski modificirati tako da postanu vodotopiva. Najčešće se koriste alkidi, poliesteri, poliakrilati, epoksidi te epoksi esteri. Prva vodotopiva veziva su bila alkalno neutralizirana maleinizirana ulja. Polibutadinski lanac također može biti maleiniziran u cilju formulacije baze za vodotopive sustave. Kod alkidnih smola hidrofilnost se postiže ugradnjom vodotopivih konstituanata kao što je polietilenglikol, u polimernu strukturu. Slično vrijedi i za poliesterska vodotopiva veziva. Tu su još i epoksi esterske smole masnih kiselina lanenog ulja iz kojih se uz neutralizaciju dobiva široki spektar veziva za različite namjene.

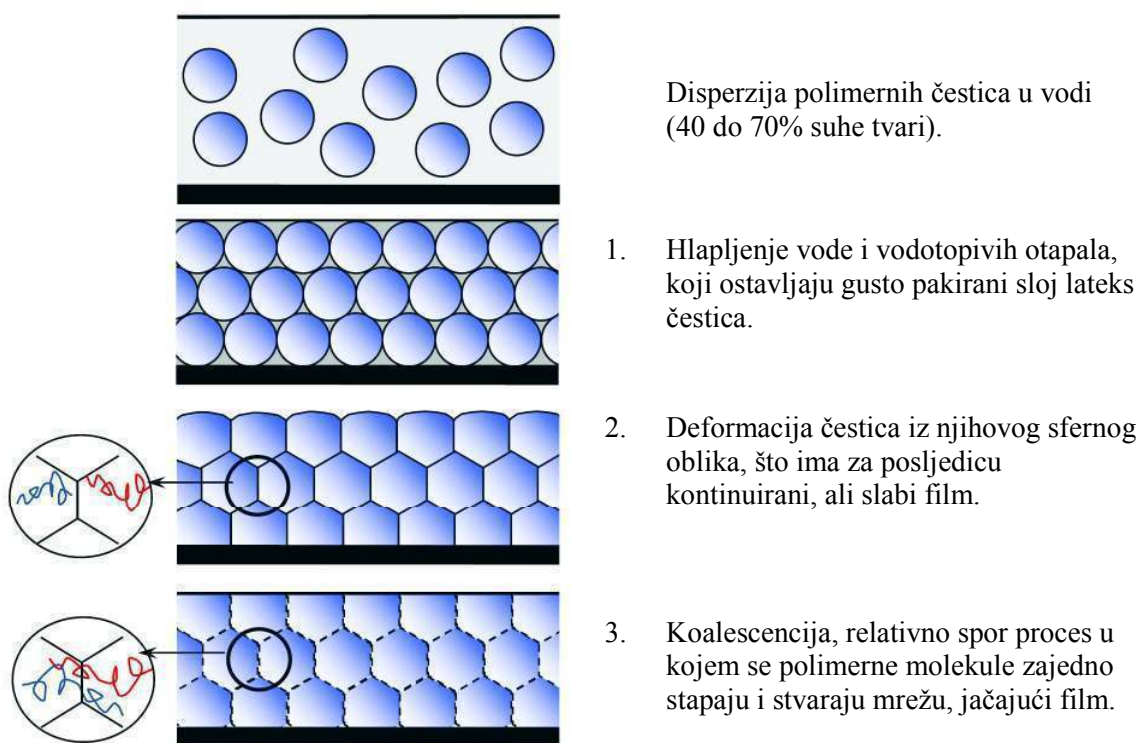
Unatoč osjetljivosti vodotopivih premaza prema vodi, uz primjenu odgovarajućeg pigmenta i načina sušenja ti premazi imaju visok sjaj i visoku korozijsku postojanost. Mogu se nanositi uranjanjem, polijevanjem, štrcanjem i elektrotaloženjem [5, 8].

5.3.2. Vodene disperzije

Vodene disperzije ili *latexi* su vodorazrjedivi sustavi sastavljeni od disperzija krutih polimernih čestica u vodi [25]. Krute čestice su polimeri visoke molekularne mase (oko 1.000.000 i više) proizvedeni emulzijskom polimerizacijom na osnovi, najčešće, poliakrilatnog veziva (akrili i metakrilati), ali mogu biti i na osnovi kopolimera vinil klorida i acetata, stirena, butadiena i sl. No, suprotno otopinama polimera, velika molekularna masa polimera u vodenim disperzijama ne djeluje na viskoznost disperzije. Od vodenih emulzija se razlikuju po tome što su im nakupine polimernih čestica raspršenih u vodi manje i što su to krute čestice. Veličina čestica može se kretati u rasponu od 0,02 - 100 μm , no najčešće se proizvode čestice veličine 0,05 – 1 μm .

Disperzije sadrže također i malu količinu otapala (< 5 masenih %), koja olakšavaju stapanje polimernih čestica (*eng. coalescent* – koji povezuje), a koja djelomično hlape sušenjem. Koalescenti su teško hlapiva organska otapala koja djeluju kao privremeni „omekšivači“. Kako voda hlapi iz premaza, koncentracija otapala postaje sve veća i dostiže koncentraciju dovoljnu da otopi čestice veziva. Tako omekšane polimerne čestice se međusobno povezuju i tvore neprekinuti film.

Disperzija polimera je ostvarena primjenom površinskih aktivatora – surfakanata koji nabijaju polimerne čestice pri čemu dolazi do njihova međusobna odbijanja i raspršivanja u vodi. Kako nakon nanošenja boje na podlogu voda isparava, polimerne čestice se ponovno zbližavaju, i tvore gusto pakirani sloj (1. faza). Daljnjim isparavanjem vode dolazi do deformacije čestica (2. faza) i njihovog rombskog pakiranja što uzrokuje sljepljivanje tj. koalescenciju (3. faza). Mehanizam stvaranja filma vodorazrjedivih premaza u tri faze prikazan je slikom 51 [25, 72]:



Slika 51. Mehanizam stvaranja filma vodenih disperzija [5, 25]

Koalescencija (tj. formiranje filma) primarnih čestica disperzije može nastupiti samo na temperaturama iznad minimalne temperature stvaranja filma tzv. MFFT (*engl. Minimal Film Formation Temperature*). Ispod točke MFFT polimer je u staklastom stanju i nije u mogućnosti tvoriti film [5, 25, 72].

Upravo zato se vodenim disperzijama kod kojih je MFFT relativno visok ($> 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) dodaje plastifikator (ostaje trajno u filmu) ili koalescent koji će omekšati polimernu česticu i omogućiti njeno povezivanje. Za razliku od trajnih omekšivača, koalescenti nakon nekog vremena izlaze iz filma i ne uzrokuju kontinuirano omekšavanje [72].

Kemizam lateks boja je vrlo složen. Generalno se radi o polimerima visoke molekularne mase proizvedenim emulzijskom polimerizacijom. U emulziju se dodaju određeni antikorozivni pigmenti, aditivi te bojila i pokrivni pigmenti. Titanov dioksid (TiO_2) je najčešće korišten bijeli pigment, ali također se mogu koristiti i razni drugi vodonetopivi organski i anorganski pigmenti. Sredstva za kvašenje se dodaju kako bi se osiguralo potpuno oplakivanje pigmenata u vodenom otapalu. Kako bi se spriječilo pjenjenje boje kod proizvodnje i same aplikacije, u boju se dodaju aditivi protiv pjenjenja. Dodaju se još i aditivi za viskoznost koji sprečavaju curenje kod nanošenja boje na vertikalne površine, a također i onemogućavaju slijeganje pigmenata u kanti kod skladištenja.

Pozitivna strana dodatka površinskih aktivatora – surfakanata je već objašnjena prije u tekstu. Njihova negativna strana je da je većina vodenih boja nakon aplikacije osjetljiva na vodu. Naime surfakanti obavijaju čestice veziva i pigmenata, pri čemu se hidrofoban završetak veže na česticu veziva, dok se hidrofilan završetak povezuje s vodenom okolinom što omogućava disperziju. Nakon aplikacije mnogi surfakanati ostaju zadržani u filmu, što za posljedicu ima mekšanje i mreškanje filma jer će hidrofilan završetak i dalje privlačiti vodu iz okoline koja će penetrirati premaz. Iz tog razloga, vodene boje sadašnje formulacije nisu prikladne za zaštitu uronjenih konstrukcija [25].

Za podloge kod kojih prijenos vodene pare može biti problem, kao što su to drvene i kamene površine, lateks boje mogu biti rješenje zbog njihova svojstva "disanja". To disanje se pojavljuje kao rezultat pora i defekata u filmu kod procesa koalescencije. Takve nehomogenosti su jako male i ne dopuštaju vodi da zbog njene visoke površinske napetosti penetrira kroz premaz do podloge, za razliku od vodene pare. Zbog tog svojstva se kaže da vodene boje dišu [25].

Najzastupljenije od vodenih disperzija jesu akrilne boje koje se široko upotrebljavaju za vanjsku i unutarnju zaštitu, a u odnosu na uljne boje imaju puno prednosti. Neke od prednosti pred uljnim bojama jesu da brže suše i mogu se premazivati već nakon jednoga sata (kraći međupremazni interval). Nadalje, imaju bolju otpornost na lužine, izvrsnu prionjivost, dobru postojanost na UV svjetlo te izvrsnu i dugotrajnu elastičnost i čvrstoću. Dolaze u različitim nijansama.

Penetracija i bolje početno prijanjanje su prednosti na strani uljnih boja. Također, kod zaštite glatkih podloga vodorazrjeditim akrilnim disperzijama moguće je ljuštenje i gubitak adhezije premaza. Kvašenje takvih površina uljnim bojama je učinkovitije. S druge strane vodene boje mogu pružati bolju prionjivost na vlažnim drvenim i kamenim površinama. Općenito, akrilne boje imaju bolju otpornost na mjehuranje te postojanost na kredanje i žućenje.

5.3.3. Vodene emulzije

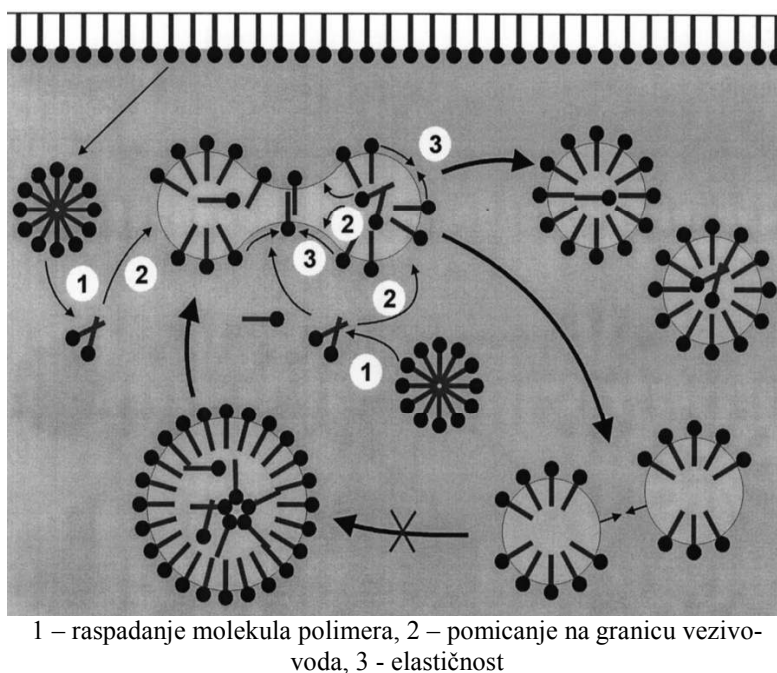
Vodene emulzije su po definiciji *koloidi*, tj. sustavi sastavljeni od dviju faza u kojima je jedna faza - polimerne čestice, fino raspršena u drugoj – vodi [25]. Po svom sastavu vrlo su slične vodenim disperzijama. Emulzijski premazi sastavljeni su od disperzija tekućih polimera proizvedenih emulzijskom polimerizacijom. Dakle, radi se o polimernim česticama veličine oko 0,5 μm , blago sfernog oblika i visoke molekulske mase, raspršenima u vodi. Polimerne se čestice ne tope u vodi, čime je omogućeno povećanje njihove molekularne mase i na taj način povećanje njihove postojanosti, a bez da se utječe na viskoznost premaza. Zahvaljujući tom svojstvu (povećanja molekularne mase bez utjecaja na viskoznost) emulzijski premazi pokazuju najbolja mehanička svojstva, osobito čvrstoću, kemijska svojstva te najveću otpornost od svih triju grupa vodorazrjeditih premaza. Uz to, emulzijski premazi imaju i najveću trajnost [70].

Polimerne čestice tvore nakupine kojima je da bi se održale u vodi potreban odgovarajući emulgator. Postoje ionski (anionski i kationski) i ne-ionski stabilizirane emulzije [6].

Anionska stabilizacija veziva se ostvaruje preko tvorbe karboksilnih skupina pomoću amina, a *kationska stabilizacija* preko tvorbe amino skupina uz pomoć niskomolekularnih organskih kiselina (octena, mliječna). Ionski stabilizirane emulzije pokazuju dobru temperaturnu stabilnost, ali su osjetljive na elektrolite.

Neutralizacija aminima u anionski stabiliziranim emulzijama te kiselinama u kationski stabiliziranim emulzijama ima dosta ograničenja zbog mogućnosti nastanka nepoželjnih reakcija s funkcionalnim grupama veziva. Na primjer α , β -nezasićena epoksidna funkcionalna veziva geliraju, ako su emulzije neutralizirane aminima. Većina tih problema je danas riješena primjenom ne-ionskih emulgatora [6, 73].

Emulzije stabilizirane *ne-ionskim emulgatorima* karakterizira postojanje dvaju lanaca različitog polariteta. Prvi je lanac hidrofilan dok je drugi obično hidrofoban. Tipičan primjer su sulfatni i fosfatni esteri. Najprije se električni nabijene koloidne čestice sastavljene od nakupina velikih molekula (engl. *micelle*) ne-ionske emulzije raspadaju, a zatim omataju organske kapljice. Hidrofoban lanac prodire u organsku kapljicu, a hidrofilan se pomiče na granicu vezivo – voda. Kapljice koje su sada površinski hidrofilne se međusobno odbijaju i ostaju raspršene u vodi. Stabilizacija ne-ionskih emulzija je prikazana na slici 52.



Slika 52. Stabilizacija ne-ionskih emulzija [6]

Potrebna količina ne-ionskih emulgatora koji čine emulziju stabilnom ovisi o njihovoj strereokemiji, molekularnoj masi te o hidrofilnom/hidrofobnom gradijentu (tablica 22).

Tablica 22. Ovisnost udjela dodatka emulgatora o kemijskoj strukturi [6]

Struktura	Udio
Linearni tip	> 20%
Etoksilat masnog alkohola	
Alkilfenol etoksilat	
Etoksilat masne kiseline	
Razgranata struktura	5–20%
Derivati poliglokola	
Polietoksilati s proizvodima kao što su sorbitan esteri masnih kiselina	
Razgranata struktura s visokom molekularnom masom	< 5%
Kombinirani sorbitan esteri masnih kiselina	

Pored stabilnosti, parametri koji su bitni za svojstva emulzije jesu veličina čestica i njihova distribucija. Samo male čestice s međusobnim razmakom manjim od 5 μm , daju glatke premaze, a na to najviše utječe molekularna masa emulgatora. Kod emulzija sa tako malom veličinom čestica primjenjuju se emulgatori velike molekularne mase. Nedostatak kod njihove primjene je sklonost ka žućenju te ograničena otpornost na kemikalije [6, 25].

Neprekidna istraživanja rezultirala su razvojem novih ne-ionskih emulgatora na bazi sorbitana, čija su svojstva otpornosti na kiseline i zadržavanja nijanse znatno poboljšana, a što je omogućilo širu primjenu emulzijskih premaza [6].

Vodene emulzije također zahtijevaju dodavanje koalescenata. To su polarna organska otapala koja se miješaju s vodom i tako povećavaju topivost veziva, poboljšavaju izgled premaza te snižavaju minimalnu temperaturu stvaranja homogenog filma. Kao koalescenti u vodenim emulzijama najčešće se koriste glikoli (butilglikol), alkoholi (butanol), N-metil pirolidom.

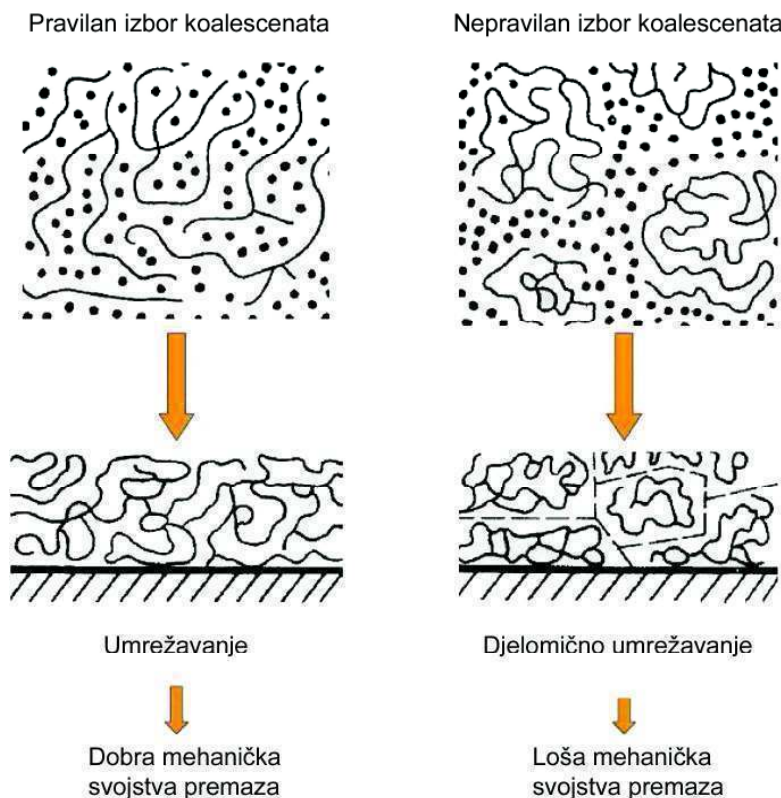
Emulzijski premazi koriste se u različitim granama industrije. Najrašireniju primjenu imaju u automobilske industriji (bojenje polimera). Primjenjuju se i za bojenje uredskih uređaja. Općenito između svih vrsta vodorazrjedivih premaza najviše se koriste emulzije na bazi epoksidnog veziva. Glavni razlog tome je što je ova vrsta emulzije prisutna na tržištu već preko 25 godina. Veliku primjenu epoksi emulzije imaju za bojenje u bolnicama i prehrambenoj industriji [5, 25, 67].

5.4. Sušenje vodenih premaza

Jednako kao i kod premaza na bazi otapala, proces sušenja i otvrdnjavanja vodorazrjedivih premaza može teći fizikalno ili kemijski.

Fizikalno sušenje započinje odmah nakon što je premaz nanesen na površinu hlapljenjem vode. Nakon što dio vode ispari, dijelovi polimera dolaze u međusobni kontakt te dolazi do djelomične koalescencije. Voda iz donjeg dijela filma prelazi u gornji dio, a nakon što se difuzijom izgube i posljednji tragovi prisutnih vodenih otapala u filmu konačno se stvara homogeni polimer, suh na prašinu.

Izbor koalescenta je kod fizikalnog načina sušenja posebno važan. Kako je već prije navedeno, koalescent snižava minimalnu temperaturu stvaranja filma te snižava viskoznost polimera. Ukoliko se odabere neodgovarajući koalescent neće doći do koalescencije, a polimeri će samo djelomično umrežiti, što je i prikazano na slici 53.



Slika 53. Prikaz utjecaja izbora koalescenata na mehanička svojstva premaza [69]

Također je važno da koalescent ostane duže u premazu od vode i na taj način omogućiti gibanje polimera i kad sva voda ishlapi. Ukoliko bi i voda i koalescent ishlapili prije nego li se povežu svi polimeri, neće doći do formiranja homogenog filma i takav premaz neće pružati adekvatnu zaštitu. Isto tako, hlapljenje koalescenta ne smije biti presporo jer u tom slučaju samo neishlapljeni koalescent prianja na metalnu podlogu [69].

Dobar koalescent treba imati slijedeća svojstva [72]:

- optimalno otapanje tj. „bubrenje“ polimerne čestice,
- ne smije utjecati na stabilnost polimerne disperzije,
- mora brzo ispariti nakon formiranja filma,
- bez mirisa,
- ekološki sigurni.

5.5. Usporedba s ostalim premazima

Prilikom odabira odgovarajućeg premaza za zaštitu metala od korozije potrebno je uzeti u obzir faktore kao što su zahtjevnost tehnologije, učinkovitost sustava zaštite, potrošnja energije, utjecaj na ekologiju te ekonomičnost. U tablici 23 je prikazana usporedba različitih vrsta premaza prema navedenim ključnim faktorima, a koja olakšava izbor određene vrste premaza, ovisno o potrebama i prioritetima korisnika.

Tablica 23. Usporedba različitih vrsta premaza [69]

Vrsta premaza	Ekologija	Energija	Učinkovitost	Zahtjevnost	Ekonomičnost
Premazi na bazi otapala	-	+	+	+	+
Premazi s visokim udjelom suhe tvari	o	+	o	+	+
Vodorazrjediivi premazi	+	o	+	o	o
Praškasti premazi	+	-	+	o	o
<i>- prednost, + nedostatak, o manje povoljno</i>					

Iz tablice 23 je vidljivo da premazi na bazi otapala predstavljaju najbolji izbor, ukoliko se ne uzima u obzir ekološki faktor. Oni imaju neosporno najveću prednost zbog ekonomičnosti upotrebe, jer omogućuju brzu, jednostavnu i učinkovitu primjenu. Uz to su i cijenom najprihvatljiviji. Jedini nedostatak im je što nisu ekološki prihvatljivi. Kako su danas zaštita okoliša i očuvanje ljudskog zdravlja izrazito bitni, taj nedostatak je dosta dominantan bez obzira na sve ostale prednosti. To je razlog zbog čega se danas njihov razvoj usmjerava na smanjenje udjela hlapivih organskih tvari koje štetno djeluju na okoliš i zdravlje ljudi. Premazi s visokim udjelom suhe tvari su po sastavu i tehnologiji nanošenja vrlo slični premazima na bazi otapala i predstavljaju dobar izbor za zaštitu metala u uvjetima u kojima ostali ekološki prihvatljiviji premazi ne zadovoljavaju. Njihov najveći nedostatak je sporo vrijeme sušenja. Naime, zbog visokog udjela suhe tvari i nižeg udjela otapala otežano je otvrdnjavanje premaza. Praškasti su premazi ekološki vrlo prihvatljivi, međutim njihova je upotreba ograničena zbog zahtjevnosti tehnologije nanošenja. Da bi se postigla dobra antikorozivna zaštita potrebno ih je nanositi u debelim slojevima, teško se postižu zahtijevani tonovi i nijanse boja te zahtijevaju posebnu opremu za nanošenje.

Potreba za energijom im je dodatni nedostatak, jer su za otvrdnjavanje premaza potrebne visoke temperature sušenja. Zbog svega navedenog, njihova ekonomičnost je dosta upitna.

Vodorazrjedivi premazi su ekološki izrazito prihvatljivi, a i ostala svojstva ih čine vrlo dobrom skupinom zaštitnih premaza. Oni su najbliže premazima na bazi otapala u pogledu tehnologije nanošenja i pružanju antikorozivne zaštite. Ipak, u usporedbi s premazima na bazi otapala imaju sporije vrijeme sušenja, te su osjetljiviji na klimatske uvjete. Također su osjetljiviji i na prisutnost nečistoća i masnoća na metalnoj površini. Iako su premazi na bazi otapala još uvijek cjenovno prihvatljiviji, prihvaćanjem sve strožih ekoloških regulativa osnovne sirovine organskih otapala postupno poskupljuju, a posljedično i premazi na bazi otapala.

5.5.1. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza

Glavni nedostaci za vodorazrjedive premaze u industrijskoj zaštiti jesu klimatski uvjeti, relativna vlažnost $> 85\%$ i temperatura $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, te da nisu za zaštitu uronjenih konstrukcija, dok je njihova glavna prednost ekološka prihvatljivost.

Prednosti [8, 65, 67, 73]

- smanjena emisija hlapivih organskih spojeva (HOS) u okoliš,
- mogu se koristiti konvencionalni primjenski postupci,
- mogućnost primjene na različitim materijalima,
- kraći međupremazni interval,
- manja otrovnost i miris,
- manja zapaljivost,
- povećana sigurnost radnika,
- lako čišćenje alata vodom,
- manji troškovi zbrinjavanja opasnog otpada.

Nedostaci [8, 65, 67, 73]

- osjetljivi su na temperaturu nanošenja (minimalna temperatura aplikacije je $5\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- osjetljivost na visoku vlagu (nepodobni za uronjene dijelove konstrukcije),
- skloni su pjenjenju, (tijekom proizvodnje i prilikom nanošenja)
- osjetljivost na slabiju pripremu površine,
- ograničeno dobivanje visokosjajnih površina,
- smanjena korozijska otpornost prema agresivnim medijima,
- manja temperaturna otpornost,
- ograničenja u upotrebi pod vodom,
- linije za proizvodnju i posude za skladištenje trebaju biti od plastike ili nehrđajućeg čelika,
- viša cijena.

Međupremazni interval kod primjene vodorazrjedivih premaza je kraći u odnosu na premaze na bazi otapala ako se radi pri temperaturama sušenja iznad 10 °C, što je prikazano u tablici 24 [8, 67]. Kod nižih temperatura sušenja zbog samog svojstva vode kao otapala i vrijeme sušenja je usporeno, pa tako kod 5 °C premazi na bazi otapala brže suše. U istoj tablici je također istaknut sadržaj organskih otapala u vodorazrjedivom i otapalnom premazu. Kod epoksida je količina hlapivih organskih spojeva u vodorazrjedivom premazu oko 7 puta manja u odnosu na premaz na bazi otapala, dok je kod akrilnog premaza ta razlika oko 5 puta.

Tablica 24. Usporedba vremena sušenja VRP i BBO za nanošenje pokrivnog sloja [8]

Vrijeme sušenja	Temperatura [°C]	VR akrilni završni sloj HOS: 106 g/l*	BBO akrilni završni sloj HOS: 580 g/l*	VR epoksi temeljni sloj HOS: 60 g/l*	BBO epoksi temeljni sloj HOS: 460 g/l**
Sušenje za nanošenje pokrivnog sloja	40	60 min	90 min	90 min	3 sata
	23	90 min	2 sata	90 min	4 sata
	10	2,5 sata	4 sata	8 sati	8 sati
	5	8 sati	5 sati	24 sati	12 sati ⁺
<i>VRP – vodorazrjedivi premaz, BBO - boja na bazi otapala</i> <i>* debljina sloja 60 µm, 70% relativna vlažnost zraka, ** debljina sloja 50 µm, 50% relativna vlažnost zraka,</i> <i>⁺ temeljni sloj BBO treba niskotemperaturne aditive kako bi mogao sušiti pri 5 °C</i>					

Cijena boje izražena u kn/l nije pravilan pokazatelj dali je neki premaz jeftiniji ili skuplji od drugoga. Kod odabira premaza potrebno je promatrati cijenu zaštite tj. koliko se kvadratnih metara površine može zaštititi jednom litrom boje. Cijena zaštite se izražava u kn/m², što ovisi o teoretskoj izdašnosti pojedinog premaza TSR. U tablici 25 su dane usporedne cijene zaštite vodorazrjedivim i otapalnim epoksi i akrilnim premazima. Vodorazrjedivi premazi bilježe veće cijene zaštite za 15-25% u odnosu na premaze na bazi otapala, a prvenstveno zbog više cijene proizvodnje.

Tablica 25. Usporedne cijene zaštite, Slovenski proizvođač boje, lipanj 2010. god.

Premaz	DSF [µm]	TSR [m ² /l]	Okvirna cijena [kn/m ²]
Epoksi VR	60	7,8	8,5
Epoksi OT	60	9	6,5
Akril VR	50	8,4	5,2
Akril OT	50	8	4,5

5.5.2. Vodorazrjedivi premazi s aspekta zdravlja i sigurnosti

Često je pogrešno mišljenje da ukoliko se koriste vodorazrjedivi premazi zaštitna odjeća za radnike ili sigurnosna oprema na radnom mjestu nisu potrebne. Iako vodorazrjedivi premazi sadrže bitno manje količine organskih otapala od premaza na bazi otapala, oni ipak sadrže određene količine organskih otapala (< 20%).

Uz to, sadrže i druge spojeve koji također mogu negativno utjecati na zdravlje ljudi. Općenito je opasnost od negativnog utjecaja vodorazrjedivih premaza na zdravlje ljudi mnogo manja nego kod rada s premazima na bazi otapala, međutim to ne znači da nije potrebna zaštitna oprema radnika ili sigurnosna oprema u lakirnicama. Osim toga, radnici koji koriste i rade s vodorazrjedivim premazima trebaju biti educirani za sigurnu upotrebu, skladištenje i odlaganje vodorazrjedivih materijala. Osnovnu opasnost za zdravlje vodorazrjedivi premazi predstavljaju prilikom njihovog udisanja i prilikom dodira s kožom.

Za vodorazrjedive premaze vrijede svi propisi koji općenito vrijede za rad s opasnim spojevima. Također vrijede i zakonski propisi o opasnosti od eksplozije iako su zbog manje količine organskih otapala slabije eksplozivni.

5.5.3. Važnije smjernice kod nanošenja vodorazrjedivih premaza

Kod nanošenja vodorazrjedivih boja postoje velike sličnosti s bojama na bazi otapala, no potrebno se držati i nekih posebnih pravila kako bi krajnji rezultat bio zadovoljavajući. Većina pištolja za prskanje može se koristiti i za vodorazrjedive boje samo treba voditi računa da su izrađeni od nehrđajućeg čelika i polimernih dijelova kako bi se izbjegla korozija. Također treba voditi računa da su pogodni za čišćenje jer može doći do međusobne kontaminacije ako se isti pištolj koristi i za vodorazrjedive i za boje na bazi otapala. Da se to ne dogodi potrebno je pomno čišćenje pribora između korištenja za jednu, pa potom za drugu vrstu boje. Nakon nanošenja npr. vodorazrjedivog temeljnog sloja ili međusloja pištolji se moraju očistiti prvo sa vodom, a zatim isprati s otapalom ili samo potpuno ukloniti svu preostalu vodu. Kod bezračnog nanošenja, tlak prskanja je za vodorazrjedive premaze općenito manji. Za postizanje potrebnog viskoziteta kod vodorazrjedivih boja preporučuje se koristiti demineraliziranu vodu s antibakterijskim aditivima. Kod miješanja je potrebno voditi računa da se izbjegavaju miješalice koje bi mogle izazvati pjenjenje, a koje bi predstavljalo problem kod primjene.

5.5.4. Zbrinjavanje otpadnih vodorazrjedivih premaza

Vodorazrjedivi premazi koriste vodu kao otapalo i jesu ekološki prihvatljivi premazi kad je u pitanju emisija hlapivih organskih spojeva u zrak, ali ispuštanje boje u zemlju nije dozvoljeno. To se posebno odnosi na otpadnu vodu od pranja pištolja i opreme za prskanje.

Vodorazrjedivi premazi su sastavljeni od dugih polimernih lanaca te sadržavaju pigmente, aditive, inhibitore površinske korozije i kao takvi se ne smiju slobodno ispuštati u okoliš, već se otpadna voda mora odgovarajuće zbrinuti.

Postupak zbrinjavanja otpadnih vodorazrjedivih premaza uvelike je ovisan o načinu i mogućnostima čišćenja alata, načinu zbrinjavanja otpada (tehnološke vode, otpadne vode, recikliranja i ponovnog vraćanja u proces, odstranjivanja ostatka boje) i same količine nastalih otpadnih premaza prilikom nanošenja. Najučinkovitiji način zbrinjavanja otpadnih premaza je koagulacija boje. Koagulat je sredstvo koje boju pretvara u otpadnu masu, a koja nema više svojstvo lijepljenja. Ako je koagulant pravilno odabran i doziran, voda se može mehaničkim putem (filtriranjem) vratiti u proces, dok se ostali sastojci premaza istalože i odstrane kao posebni otpad. Primjenjivi koagulanti za vodorazrjedive premaze su: silikati, glina, različite vrste voska, esteri te neke masne kiseline [69].

Jedan od načina prikupljanja i rješavanja preprskane boje tzv. overspraya (boja koja nije završila na obratku) je vodenim filtrom tj. zavjesom. Vodena zavjesa kontinuirano teče po stjenkama komore i sakuplja overspray. Prikupljena otpadna tekućina se provodi kroz filter u sabirni tank. Nakon djelovanja koagulata, otpadna masa se odvaja u kontejner, a vodeni ostatak se vraća u komoru kao vodena zavjesa.

Ako vodorazrjedivi premazi sadrže male količine koalescenata koje čine alkoholi ili glikoli, nakon koagulacije skrutnuti otpadni sastojci premaza ne spadaju među opasni otpad, a otpadna voda je dovoljno čista i kao takva ne zahtijeva posebnu obradu prije negoli se ispusti u kanalizaciju. Ukoliko pak vodorazrjedivi premazi sadrže veće količine koalescenata potrebno je provesti postupak tehničkog čišćenja otpadne vode prije negoli se ispusti u kanalizaciju. Tehnički postupak čišćenja otpadne vode ovisi o mogućnostima same tvrtke, a može biti provedena na jedan od sljedećih načina: biološkom razgradnjom, adsorpcijom s aktivnim ugljenom, reverzibilnom osmozom i kemijskom oksidacijom.

5.5.5. Skladištenje

Vodorazrjedive boje su jako osjetljive na niske temperature skladištenja i podložne su smrzavanju, stoga trebaju biti skladištene u temperiranim skladištima. Ako dođe do zamrzavanja, zbog kompleksnosti sastava vodenih boja one postaju neupotrebljive. Naime, zamrzavanje vode (na 0 °C pri 101,3 kPa) u premazu može uzrokovati nenamjernu koagulaciju dispergiranih čestica veziva, uslijed čega može doći do stvaranja taloga boje u kanti prije aplikacije.

Neki proizvođači stavljaju indikatore na svaku kanticu boje koji svojom promjenom boje ukazuju na to da je proizvod pohranjen u opasno hladnoj okolini. Kada se to dogodi proizvod ne bi trebalo koristiti. Problemi s niskom temperaturom su izraženi i kod transporta, pa se u hladnoj klimi za transport vodorazrjedivih boja koriste grijani kamioni. Vodorazrjedivi premazi uglavnom se pakiraju u plastične posude da se izbjegne korozija koja bi se mogla pojaviti kad bi se smještali u čelične posude.

5.6. Područje primjene vodorazrjedivih premaza

Vodorazrjedivi premazi su bili tema raznih istraživanja i eksperimentalnih radova u svrhu poboljšanja njihovih svojstava. Zahvaljujući tome, postupno su usavršavani kako bi danas mogli biti korišteni za zaštitu čelika od korozije u brojnim korozivnim sredinama. Danas se vodorazrjedivi premazi koriste za bojenje različitih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, auto-dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja, raznih spremnika, željezničkih vagona itd.

U posljednje vrijeme nastoji se primjenu vodorazrjedivih premaza proširiti na tešku industriju, kao npr. za zaštitu postrojenja za naftu i plin, spremnika, morskih i kemijskih postrojenja, za zaštitu u graditeljstvu, a gdje je njihov udio u zaštiti još uvijek malen. U Europi je 2004. godine upotreba vodorazrjedivih premaza u teškoj industriji iznosila manje od 3% od ukupno korištenih premaza u toj industriji [8]. Ipak, od tada upotreba vodorazrjedivih premaza u teškoj industriji konstantno raste. Za to su u prvom redu najzaslužnije sve stroži zakonski propisi, sve veća briga o zdravlju ljudi i očuvanju okoliša, ali i mnogi uspješni primjeri gdje su za zaštitu čeličnih konstrukcija u teškoj industriji korišteni vodorazrjedivi sustavi, a koji i nakon nekoliko godina pružaju odličnu zaštitu od korozije.

U praksi su se istaknuli slijedeći primjeri vodorazrjedivih sustava premaza [8, 65]:

1. akrilni temeljni sloj + akrilni završni sloj,
2. cink silikatni jednoslojni sistem,
3. epoksi temeljni sloj + akrilni završni sloj,
4. cink epoksi temeljni sloj + epoksi međusloj + akrilni završni sloj.

Sustav broj 1 se dugo godina koristi kao dvoslojni sustav za laganu korozijsku zaštitu konstrukcijskog čelika u zatvorenim prostorima za koroziju kategorije C2-C3 prema normi ISO 12944-2. Kao troslojni, isti sustav se može koristiti i za konstrukcije namijenjene za rad na otvorenim prostorima (slika 54).

Sustav broj 1 je prikladan za zaštitu pocinčanih i aluminijskih konstrukcija. Sustav broj 2 se uspješno primjenjuje u Australiji za jaku korozijsku zaštitu čeličnih spremnika, cjevovoda, naftnih platformi i mostova. Nanosi se u jednom sloju debljine 125 do 200 μm , na površinu pripremljenu pjeskarenjem u kvaliteti Sa 2,5 sukladno normi HRN EN ISO 8501-1. Zbog nastajanja cinkovih soli na površini ovaj sustav nije estetski pogodan, ali se pokazao kao jedan od najboljih za zaštitu od korozije. Sustav broj 3 je odobren NORSOK M-501 normom, kao dvoslojni i troslojni sustav zaštite na Sa 2,5 ispjeskarenim ili vodenim mlazom pripremljenih metalnih konstrukcija. Sustav premaza broj 4 je također odobren od strane NORSOK M-501 norme, a namijenjen je zaštiti od korozije željezničkih mostova i cjevovoda u okolišu korozivnosti C5-I sukladno normi HRN EN ISO 12944-2 [8, 65].



Kotao



Konzervator

Slika 54. Elementni trafokotla zaštićeni 3-slojnim vodorazrjedivim akrilnim sustavom premaza, Tvrtka Ferokotao d.d. [74]

Pored zaštite čeličnih konstrukcija sustavima vodorazrjedivih premaza, u teškoj industriji koriste se i hibridni sustavi. Kombinacijom temeljnih premaza na bazi otapala i pokrivnih vodorazrjedivih premaza postižu se izvanredna svojstva otpornosti na koroziju, te se dobivaju bolji, postojaniji i široko primjenjivi premazni sustavi. Tipični primjer korištenja hibridnih premaza je zaštita od korozije čeličnih rezervoara kojima se prevoze kemikalije ili pak nafta i ulja, gdje je za završni premaz korišten vodorazrjedivi akril, a koji daje visok sjaj i dobru postojanost na djelovanje UV svjetla. Hibridni premazi koriste se još za zaštitu spremnika za naftu, cjevovode, trafokotlove, čeličnih konstrukcija, u mostogradnji te u automobilskoj industriji.

6. Pregled metoda ispitivanja premaza u eksperimentalnom radu

6.1. Određivanje debljine premaza

Debljina filma premaza neposredno utječe na poroznost, postojanost, kao i kvalitetu njegovog zaštitnog djelovanja. Kod većine premaza korozijska otpornost raste s povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi, pa je kontrola debljine premaza neophodna i iz ekonomskih razloga. Prevelika debljina filma može za posljedicu imati i duže vrijeme sušenja, pucanje premaza, te defekte u filmu. Na debljinu filma premaza utječe [75]:

- tehnika aplikacije – kist, valjak, zračno ili bezračno prskanje,
- vrsta premaza koja se aplicira na površinu,
- uvjeti kod kojih se aplikacija izvodi – atmosferski utjecaji, vjetar, pristupnost površini,
- ljudski faktor – vještina izvođača aplikacije premaza,
- profil i kvaliteta pripremljene površine na koju se premaz nanosi.

Kontrola debljina filma premaza se provodi sukladno normi HRN EN ISO 2808, a obuhvaća:

- kontrolu debljine mokrog filma premaza, DMF,
- kontrolu debljine suhog filma premaza, DSF.

6.1.1. Mjerenje debljine mokrog filma premaza

Debljina mokrog filma premaza predstavlja debljinu premaza neposredno nakon nanošenja na metalnu površinu. Potrebno ju je kontrolirati jer je ona preduvjet za postizanje propisane debljine suhog filma. Odnos debljine suhog i mokrog filma premaza ovisi o količini otapala koje hlapi prilikom sušenja. Kontrolom debljine mokrog filma premaza, izvođač kontrolira svoju tehniku nanošenja, a koja u konačnici utječe na ispunjavanje zahtjeva za potrebnom minimalnom debljinom suhog filma premaza. Tako npr. ako se mjerenjem utvrdi da je nanijeto previše mokrog filma boje, pristupa se promjeni tehnike rada, na način da se smanji broj prolaza kod prskanja ili ubrza sam rad.

Za kontrolu debljine mokrog filma boje koristi se instrument "češalj" koji po stranicama ima redove zubaca s rastućim razmacima od zamišljene površine. Sa zupca, na kojemu je vidljiv otisak boje nakon pritiska instrumenta u svjež premaz, očita se visina razmaka koja označava debljinu mokrog filma boje (slika 55 a).



a) Mjerenje debljine mokrog filma premaza (DMF) „češljem“



b) Mjerenje debljine suhog filma premaza (DSF)

Slika 55. Mjerenje debljine filma premaza

6.1.2. Mjerenje debljine suhog filma premaza

Za mjerenje debljine suhog filma premaza najčešće se koriste uređaji koji rade na principu magnetizma ili vrtložnih struja, a čiji odabir ovisi o magnetičnosti podloge na koju je premaz nanesen. Ove vrste mjerenja spadaju u nerazorne metode.

Magnetski uređaji za mjerenje debljine premaza (slika 55 b) rade na principu privlačnih sila između permanentnog magneta i magnetične metalne podloge, koje su obrnuto proporcionalne s udaljenošću među njima. Magnetski uređaji se koriste za mjerenja debljine filma premaza na magnetičnim metalima. Mjerenje debljine filma *metodom vrtložnih struja* temelji se na razlici u električnoj vodljivosti između prevlake i podloge. Metoda vrtložnih struja za mjerenje debljine filma premaza se primjenjuje na premazima nemagnetičnih metala.

6.2. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza

6.2.1. Ispitivanje prionjivosti premaza – "Cross-cut" test

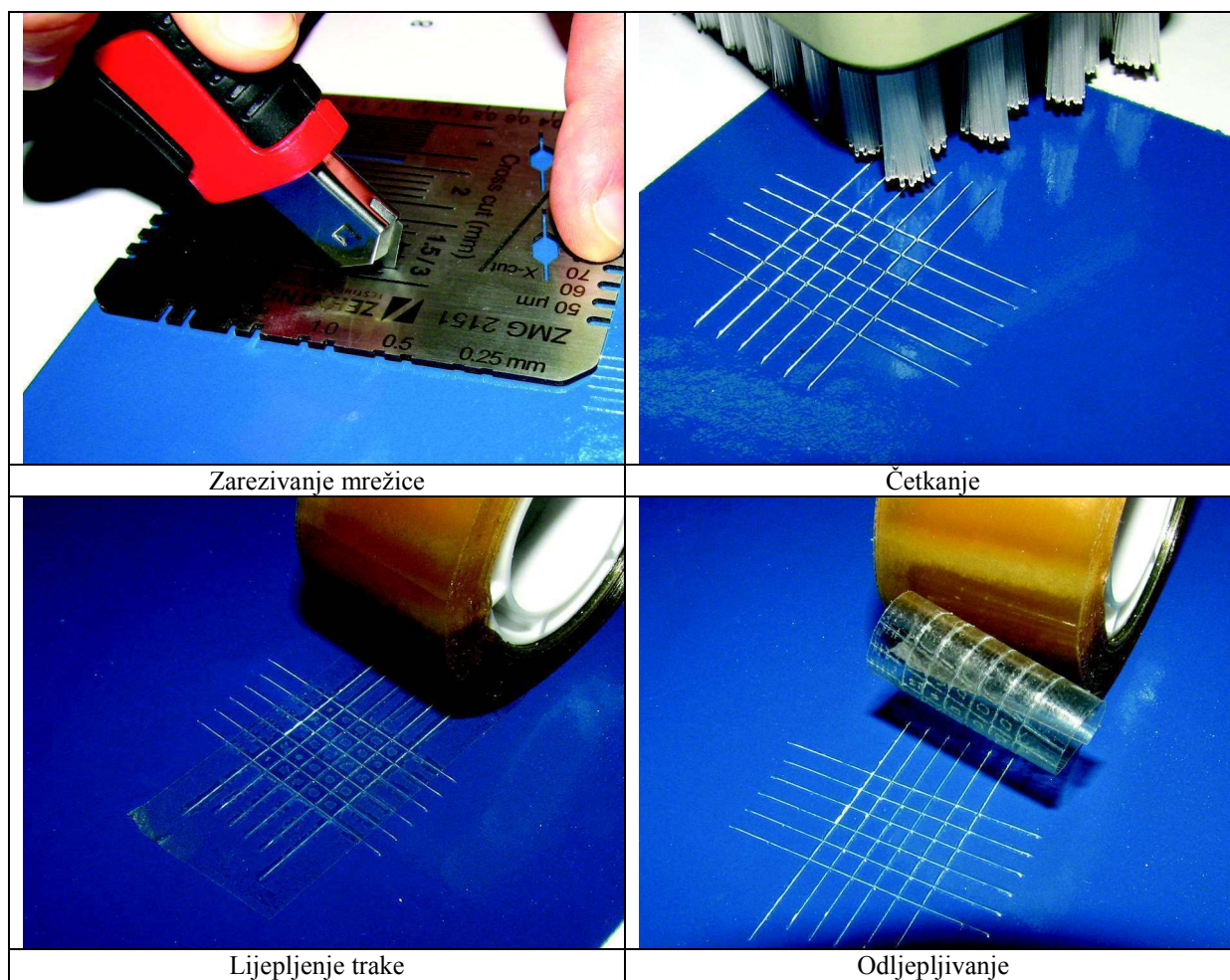
Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je njegova prionjivost na podlogu ili prethodni premaz u sustavu. Prionjivost premaza direktno utječe na kvalitetu njegovog zaštitnog djelovanja na površinu na koju je nanesen, kao i dužinu vijeka trajanja zaštite. Prionjivost se određuje urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409.

Pomoću instrumenta ureže se u premaz 2 x 6 ureza pod pravim kutom, čime se formira mrežica od 25 kvadratića. Urezivanje se vrši jednolikom brzinom, pri čemu urez mora doći do podloge, ali ne smije zagrepsti duboko u nju. Urezi moraju biti jednoliki, a udaljenost između njih zavisi o debljini premaza (tablica 26).

Tablica 26. Razmak između ureza kod ispitivanja prionjivosti premaza [75]

Razmak između ureza [mm]	Debljina premaza [μm]
1	60
2	60-120
3	iznad 120

Nakon urezivanja, odgovarajućom četkom se uz lagani pritisak prijeđe preko mrežice u oba smjera. Zatim se na mrežicu zalijepi ljepljiva vrpca, koja se potom naglo odlijepi. Postupak ispitivanja prionjivosti prevlaka je prikazan slikom 56.

**Slika 56.** Postupak ispitivanja prionjivosti prevlaka

Usporedbom urezane mrežice sa standardnom skalom (u normi HRN EN ISO 2409) ocjenjuje se prionjivost ispitivanog premaza (tablica 27). Ako nijedan kvadratić nije otpao, a krajevi ureza su potpuno glatki, premazu se daje ocjena prionjivosti 0. Ako se odvojilo više od 65% površine mrežice, premazu se daje ocjena prionjivosti 5. Urezivanje mrežice izvodi se na ispitnoj pločici najmanje na 3 mjesta.

Tablica 27. Ocjenjivanje prionjivosti premaza [76]

Opis	ISO 2409
Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut.	0
Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno.	1
Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici, 5 do 15% površine je oštećeno.	2
Premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice, 15 do 35% površine je oštećeno.	3
Premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni, 35 do 65% površine je oštećeno.	4
Više od 65% površine je oljušteno.	5

6.2.2. Ispitivanje tvrdoće premaza

Ispitivanje tvrdoće po Buchholzu provodi se mjerenjem duljine otiska nakon djelovanja utisnog tijela na premaz, sukladno normi HRN EN ISO 2815. Utisno tijelo (dimenzija prema normi, izvedeno tako da prilikom utiskivanja djeluje sila od 5 N) položi se bez udara na prevlaku i drži 30 s. Nakon 30 s tijelo se podigne, a prema duljini otiska na premazu određuje se tvrdoća prevlake, tj. tvrda prevlaka-kraći otisak.

Ispitivanje tvrdoće njihalom se provodi sukladno normi HRN EN ISO 1522. Njihalo se oslanja na površinu laka čeličnim poliranim kuglicama i u ovisnosti o tvrdoći prevlake dolazi do prigušivanja njihanja za kraće ili dulje vrijeme. Najpoznatije metode ispitivanja tvrdoće njihalom su po Persozu i Königu. Razlikuju se u dimenzijama samog njihala, trajanju i amplitudi prigušivanja. Persozovom metodom mjeri se vrijeme prigušivanja titraja njihala od 12° na 4°, Königovom metodom od 6° na 3°. Izmjerena vrijednost se izražava u sekundama.

6.2.3. Ispitivanje otpornosti premaza na udar

Otpornost na udar provodi se promatranjem oštećenja na premazu nakon udara kuglice, sukladno normi HRN EN ISO 4211-4. Kuglica (standardizirane mase i promjera) se slobodnim padom pušta s različitih visina na površinu koju ispitujemo. Najveća visina pri kojoj ne dolazi do oštećenja premaza, označava vrijednost otpornosti premaza na udar.

6.2.4. Ispitivanje elastičnosti premaza

Elastičnost premaza se provodi utiskivanjem trna u ispitnu pločicu sukladno normi DIN EN ISO 1520. Trn se s jedne strane utiskuje u ispitnu pločicu, dok se s druge strane promatra pojava oštećenja premaza. Utiskivanje traje do pojave prve pukotine na premazu. Dubina utiskivanja u mm, pri kojoj još nije došlo do pucanja premaza se označava kao granica elastičnosti premaza.

6.2.5. Ispitivanja sjaja premaza

Ispitivanje sjaja premaza se provodi sjajometrom sukladno normi ISO 2813. Sjaj površine može se karakterizirati stupnjem njegova približavanja zrcalnoj površini. Zrcalna površina reflektira svjetlo samo pod jednim kutom, dok idealna mat površina reflektira svjetlo u svim smjerovima nezavisno od kuta promatranja i njezin je sjaj jednak nuli. Instrument za mjerenje sjaja mjeri količinu reflektiranog svjetla s prevlake. Prevlaka se osvjetljava izvorom svjetla pod kutom 20, 60 ili 85°.

6.3. Ubrzana korozijska ispitivanja u komorama

6.3.1. Ispitivanja u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi, pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ispitivanja u slanoj komori se provode sukladno normi HRN EN ISO 9227, a uvjeti ispitivanja su dani tablicom 28. Prikaz slane komore je dan slikom 57 a.

Tablica 28. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori [77]

Parametri ispitivanja	Norma HRN ISO 9227
Trajanje ispitivanja [h]	prema dogovoru
Temperatura ispitnog prostora [°C]	35±2
Volumen ispitnog prostora [l]	-
Temperatura ovlaživača komp. zraka [°C]	45 - 50
Tlak komprimiranog zraka [bar]	0,7 – 1,4
Korištena otopina	NaCl
Koncentracija korištene otopine [%]	5
Količina sakupljenog kondenzata [ml/80cm ² /h]	1,5±0,5
pH vrijednost kondenzata pri 25±2 °C	6,5 – 7,2
Provodljivost destilirane vode [μS/cm] pri 25±2 °C	max. 20



a) Slana komora



b) Vlažna komora

Slika 57. Prikaz korozivskih ispitivanja u komorama, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

6.3.2. Ispitivanja u vlažnoj komori

Ispitivanjima u vlažnoj komori (slika 57 b) simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Vlažna komora ima podnu tavu za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura kod ispitivanja iznosi 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka je oko 100% s orošavanjem uzoraka. Ispitivanja se provode sukladno normi DIN EN ISO 6270 – 2.

6.3.3. Ispitivanja u QUV komori

U QUV komori uzorci su izloženi izmjeničnim ciklusima UV svjetlosti i kondenzacije. Izvor UV svjetlosti su fluorescentne UV lampe, a kiša i rosa simuliraju se kondenzacijom vode na izloženim ploham. Tokom kondenzacijskog ciklusa voda se zagrijava pomoću grijača smještenog ispod posude za vodu na dnu komore. Vodena para ispunjava komoru za ispitivanje, pri čemu se postiže 100% vlažnost. Zbog temperaturne razlike vanjske i unutarnje strane ploče, prisutna vlaga kondenzira se na ploči za uzorke, a nastali kondenzat slijeva se sa ploče nazad u posudu za vodu. Uzorci su, naime, s jedne strane izloženi zagrijanoj, zasićenoj mješavini zraka i vodene pare, a stražnja se strana uzoraka hladi zrakom prostorije. Ispitivanja u QUV komori se provode sukladno normi ISO 11507/4892-3.

6.4. Ispitivanje uranjanjem

Ispitivanjima naizmjeničnim uranjanjem (slika 58) simuliraju se promjenjivi okolišni uvjeti močenja i sušenja površine. Postupak ispitivanja se sastoji od 10 minuta uranjanja u ispitnu otopinu te nakon toga 50 minuta sušenja uzoraka na zraku.

Ciklus sušenja i močenja uzoraka se neprekidno ponavlja tijekom 24 sata za cijelo vrijeme ispitivanja. Metoda naizmjeničnim uranjanjem široko je primjenjiva i daje dobre rezultate u pogledu procjene otpornosti materijala prema koroziji u promjenjivim okolišnim uvjetima. Za simulaciju ponašanja materijala u morskom okolišu, kao ispitna otopina koristi se 3,5% NaCl. Ispitivanje se provodi sukladno normi ASTM G44.



Uzorci uronjeni u ispitnu otopinu, trajanje 10 min



Uzorci u ciklusu sušenja, trajanje 50 min

Slika 58. Ispitivanje premaza naizmjeničnim uranjanjem,
Laboratorij za zaštitu materijala, FSB

6.5. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*).

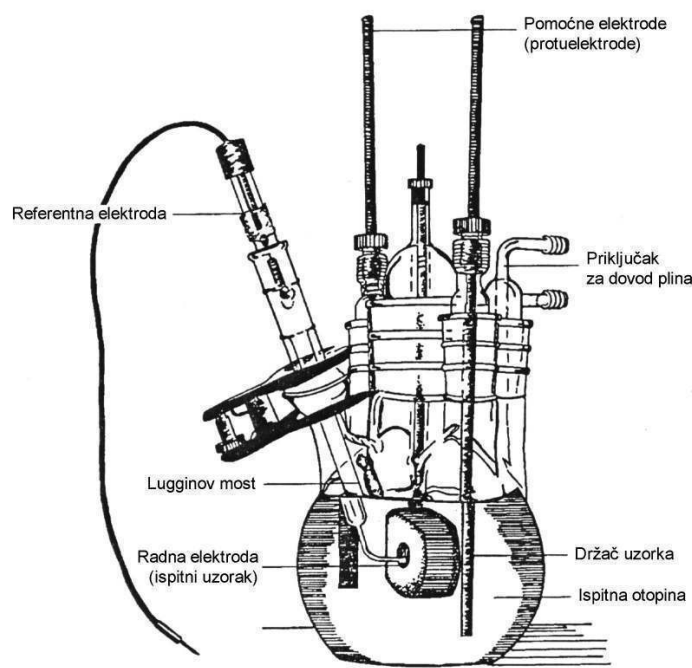
6.5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom (DC - tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija).

Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod *galvanostatičke* polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: **radne** (ispitivani metal/uzorak), **referentne** (Hg/Hg₂Cl₂, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i **pomoćne** elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Slika 59 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



Slika 59. Tipični raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [78]

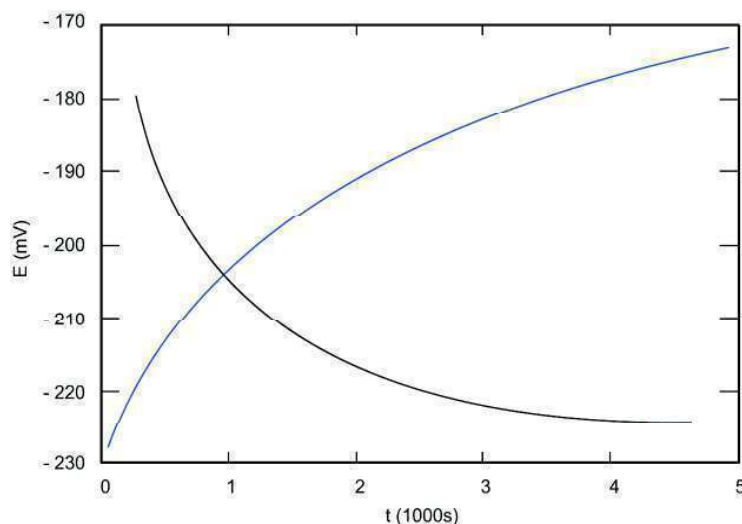
Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera Ø16 mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm².

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala +0.242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću *Lugginovog mosta* približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda.

6.5.1.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu E-t mogu izgledati kao na slici 60, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje.



Slika 60. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok}

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju),
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.

6.5.1.2. Tafelova ekstrapolacija

Metoda Tafelove ekstraplacije temelji se na **Butler - Volmerovoj** jednađbi, temeljnoj jednađbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom [12]:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (12)$$

gdje je:

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
j_0 – gustoća struje izmjene	R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
η – prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]	T – Termodinamička temperatura [K]
z – broj elektrona	α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, *Butler – Volmerova* jednađba poprima slijedeći oblik [12]:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (13)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (14)$$

koja se može pisati i u slijedećem obliku:

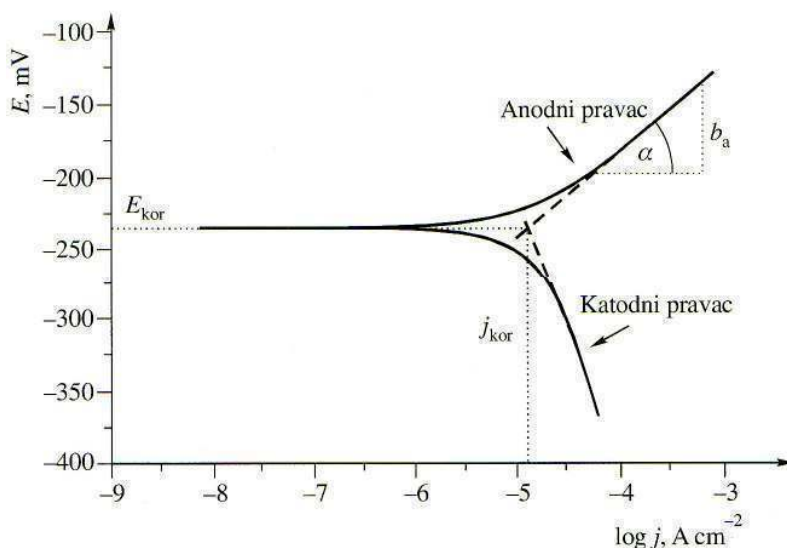
$$\eta = a + b \cdot \log j \text{ - Tafelova jednađba} \quad (15)$$

$$\text{gdje su} \quad a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (16)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \text{ - nagib anodnog Tafelovog pravca} \quad (17)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \text{ - nagib katodnog Tafelovog pravca} \quad (18)$$

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala (slika 61).



Slika 61. Princip Tafelove ekstrapolacije [12]

6.5.2. Ispitivanja s izmjeničnom strujom (AC - tehnike)

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća **I. Epelboin** i suradnici uvode u elektrokemijska mjerenja određivanje polarizacijskog otpora pomoću AC – tehnike metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Danas se EIS koristi kao praktičan alat za istraživanje korozije, poluvodiča, baterija, elektrodpozicija i elektroorganskih sinteza [12].

Pri uporabi elektrokemijskih polarizacijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika), dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njezine okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

6.5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda kojom se na elektrodu dovodi izmjenično promjenjiv potencijal male amplitude (5-10 mV) te širokog opsega frekvencija (1 mHz – 1 MHz). Kao odziv prati se amplituda te fazni pomak izmjenično promjenjive struje iste frekvencije [79].

Amplituda – visina izmjenično promjenjivog signala.

Frekvencija – broj titraja u sekundi [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$].

Fazni pomak – pomak signala u vremenu u odnosu na referentni signal.

U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran **Ohmovim zakonom**:

$$E = IR \quad (19)$$

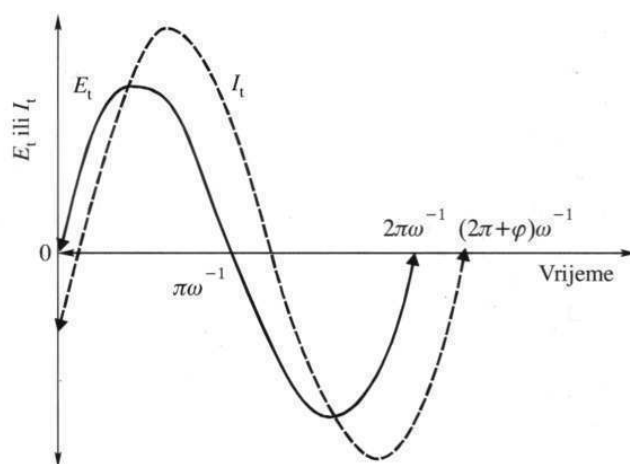
gdje je E potencijal, I struja, R otpor.

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

$$E = IZ \quad (20)$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidalnog signala ΔE mora biti vrlo mala ($|\Delta E| < 10 \text{ mV}$), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana. Slika 62 prikazuje tipičnu sinusoidalnu krivulju potencijala E kroz dati krug i rezultirajuću struju I . Krivulje za E i I se razlikuju po amplitudi i po vremenu pomaknute su jedna od druge, tj. nisu u fazi.



Slika 62. Sinusoidalni val za narinuti potencijal (E) i rezultirajuću struju (I) [12]

Strujni sinusoidalni val se može opisati jednadžbom [12]:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \varphi) \quad (21)$$

$I(t)$ – trenutna struja

A – maksimalna amplituda

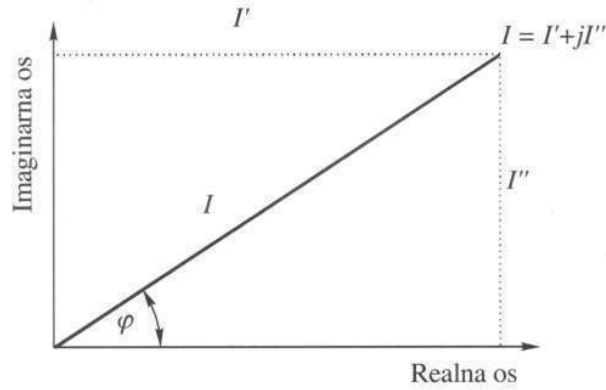
ω – frekvencija [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$] ($\omega = 2\pi f$)

f – frekvencija [Hz]

t – vrijeme

φ – fazni kut

Vektorska analiza omogućava prikladnu metodu karakterizacije AC krivulja. Ona opisuje val pomoću njegove amplitude i faznih karakteristika. Strujni vektor se može grafički opisati (slika 63) kao vektor definiran faznim kutom (φ) i veličinom struje (I), te osima koje su definirane kao realna (I') i imaginarna (I''). U numeričkoj analizi vektori se prikazuju kompleksnim brojevima.



Slika 63. Vektor opisan realnim I' i imaginarnim I'' koordinatama [12]

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog i strujnog vala definirana je s obzirom na referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90° van faze. AC strujni vektor se tako može definirati kao zbroj realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad \text{gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (22)$$

Impedancijski vektor je moguće izračunati na način [12]:

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (23)$$

pa slijedi

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (24)$$

Prema slici 63 apsolutna vrijednost impedancije tj. radius vektor je [12]:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (25)$$

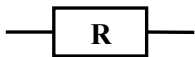

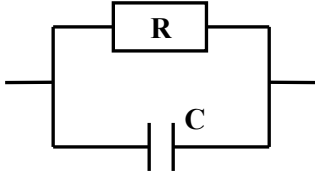
a fazni kut je:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (26)$$

6.5.2.2. Prikaz elektrokemijskih reakcija pomoću ekvivalentnih električnih krugova

Osnovna teorijska prednost EIS-a jest da omogućava korištenje čistog električnog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, analogna je električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije je da se teorija AC kruga može iskoristiti za karakteriziranje elektrokemijskog sustava. Jednom kada se odabere određeni model mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima električnoga kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga. Interpretacijom rezultata dolazi se do informacija o elektrokemijskim parametrima površine elektrode te do podataka o korozijskom procesu i njegovom mehanizmu. Brzina korozije može se izračunati iz polarizacijskog otpora ili iz otpora prijenosu naboja. Karakterizacija apsorpcije/desorpcije i formiranje filma na površini elektrode može se odrediti iz njihovih kapaciteta. Međutim, dobru interpretaciju podataka nije jednostavno provesti i potrebno je određeno iskustvo u mjerenjima. U tablici 29 je dan prikaz impedancijskih jednadžbi za elemente električnog kruga.

Tablica 29. Impedancijske jednadžbe za elemente ekvivalentnog kruga

Element kruga	Impedancijska jednadžba
	$Z = R + j0$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Impedancija **otpornika** nema imaginarne komponente, struja je u fazi s potencijalom, tj. nema faznog pomaka, te struja i impedancija su neovisne o frekvenciji.

Impedancija **kondenzatora** nema realne komponente, a imaginarna komponenta je funkcija kapaciteta i frekvencije. Struja kroz kondenzator je 90° van faze u odnosu na potencijal kroz njega – struja prethodi potencijalu.

Zbog toga što se impedancija kondenzatora mijenja obrnuto proporcionalno s frekvencijom, na visokim se frekvencijama kondenzator ponaša kao zatvoreni krug i njegova impedancija teži ka nuli. Pri niskim frekvencijama (blizu DC), kondenzator se ponaša kao otvoreni (prekinuti) krug i impedancija mu tada teži ka neizmjerljivoj vrijednosti.

$$\omega \rightarrow 0, Z \rightarrow \infty \quad (27)$$

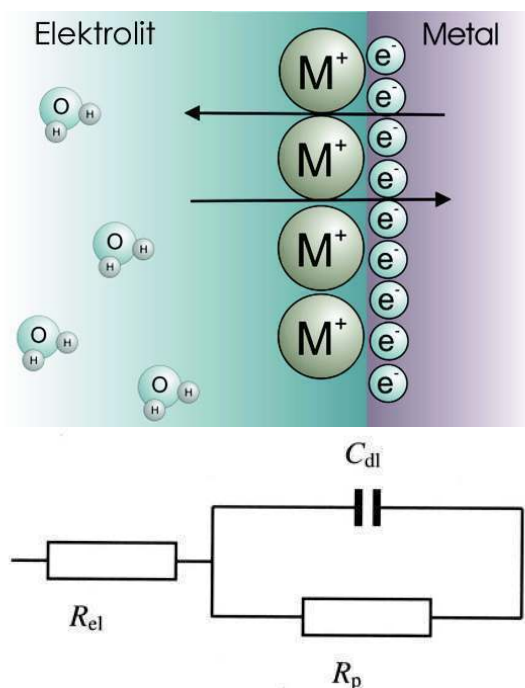
Da bi se odredila ukupna impedancija u strujnom krugu, potrebno je kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata. Za dva serijski spojena elementa kruga, ukupna je impedancija vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancije.

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \quad (28)$$

Za paralelno vezane elemente kruga zbrajaju se inverzne vrijednosti impedancije.

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (29)$$

Svako mjerenje potrebno je aproksimirati odgovarajućim ekvivalentnim električnim krugom. Na slici 64 je prikazana shema ekvivalentnoga kruga jednostavne elektrokemijske ćelije (**Randlesov krug**) za anodno polariziranu elektrodu, a sastoji se od otpora prijenosu naboja ili polarizacijskog otpora R_p , kapaciteta dvosloja C_{dl} i otpora elektrolita R_{el} .



Slika 64. Randlesov krug - električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije [80]

Prema tablici 29 ukupna impedancija za serijski spojen otpor elektrolita na paralelno spojene kondenzator i polarizacijski otpor iznosi:

$$Z_{uk} = Z_{el} + Z_p = Z_{el} + Z'_p + (-jZ''_p) = R_{el} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - j \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (30)$$

6.5.2.3. Grafički impedancijski prikazi

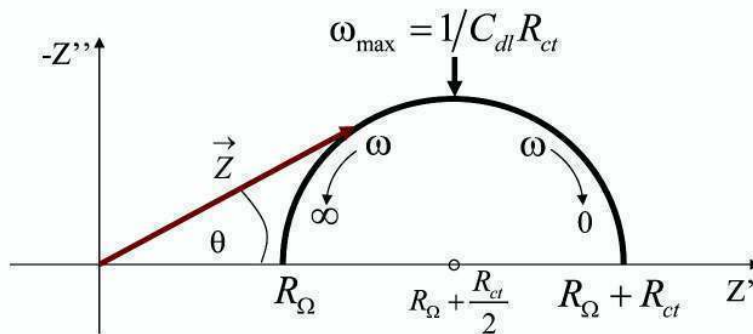
Dobiveni podaci elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom jesu:

- realna komponenta potencijala, E'
- imaginarna komponenta potencijala, E''
- realna komponenta struje, I'
- imaginarna komponenta struje, I''

Iz sirovih podataka se izračunava fazni kut i ukupna impedancija za svaku primijenjenu frekvenciju, kao i mnoge druge impedancijske ovisnosti. Dobiveni podaci se prikazuju grafički u različitim oblicima.

Nyquistov grafički prikaz

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z'' u odnosu na realnu komponentu Z' za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 65 je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.

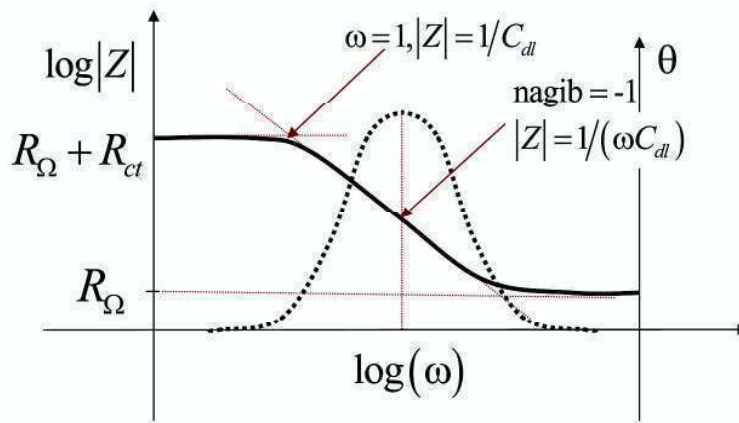


Slika 65. Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [81]

Iz prikaza se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana omskim otporom, R_{Ω} , tj. otporom elektrolita, R_{el} . Na nižim frekvencijama (na desnoj strani polukruga) gdje kapacitivna petlja siječe os x nalazi se otpor prijenosu naboja (engl. *charge transfer resistance*), R_{ct} [12].

Bodeov dijagram

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log|Z|$ i faznog kuta φ , o logaritmu frekvencije $\log(\omega)$. Pri najvišim frekvencijama omski otpor je dominantna komponenta impedancije i $\log R_\Omega$ se može očitati iz viših frekvencijskih raspona. Pri nižim frekvencijama dominira otpor prijenosu naboja koji se može očitati iz nižeg frekvencijskog nivoa kao $\log(R_\Omega + R_{ct})$, dok pri srednjim frekvencijama krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [12]. Slika 66 prikazuje Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav.



Slika 66. Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav [81]

Ekstrapolacija pravca $\log |Z|$ pri $\omega = 1 \rightarrow (\log \omega = 0)$, daje vrijednost **kapaciteta dvosloja** C_{dl} , iz odnosa [12]:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (31)$$

Bodeov prikaz prikazuje i ovisnost faznog kuta o frekvenciji. Pri najvišim i najnižim frekvencijama, gdje je ponašanje Randlesove ćelije slično otporniku, fazni kut teži ka nuli. Pri srednjim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije. U tom slučaju fazni kut, prikazan prema $\log \omega$ daje maksimum krivulje pri $\omega_{(\varphi=\max)}$. Kapacitet dvosloja C_{dl} može se izračunati iz jednadžbe [12]:

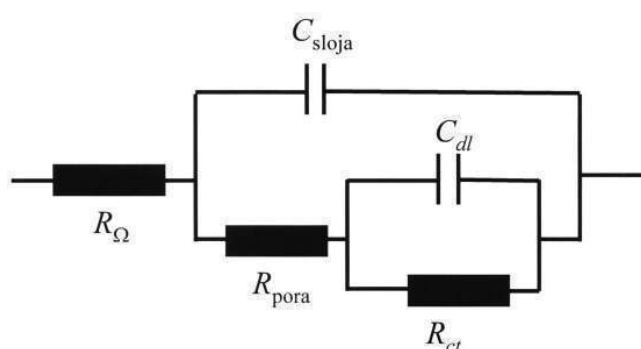
$$\omega_{(\varphi=\max)} = \frac{1}{C_{dl} R_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_{el}}} \quad (32)$$

Važno je za napomenuti da ova frekvencija nije jednaka onoj frekvenciji na kojoj krivulja u Nyquistovom dijagramu postiže maksimum.

6.5.2.4. Električni ekvivalentni krug za EIS ispitivanja premaza

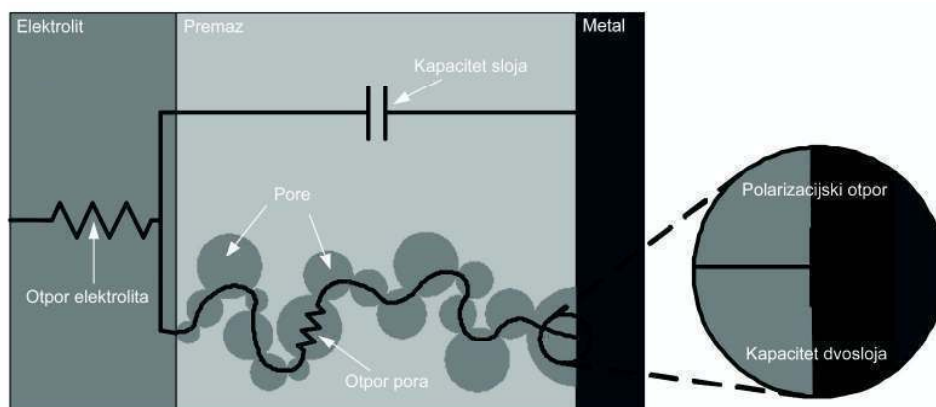
Odabir odgovarajućeg ekvivalentnog kruga kod ispitivanja premaza ovisi o prionjivosti premaza na podlogu (dali je došlo do odvajanja) i stanju podloge (dali je došlo do korozije). Za opisivanje zaštitnih svojstva premaza koji čvrsto pirjanja na površinu prije početka korozije podloge koristi se *Randlesov krug* za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju [82].

Kod opisivanja poroznog premaza, osim otpora prijenosu naboja (polarizacijskog otpora) R_{ct} , kapaciteta dvosloja C_{dl} i nekompenziranog otpora elektrolita R_{Ω} , u odnosu na *Randlesov krug* u ekvivalentni krug uvode se još otpor pora R_{pora} i kapacitet sloja C_{sloja} . Slika 67 prikazuje ekvivalentni krug za porozni premaz na metalnoj površini u elektrolitu.



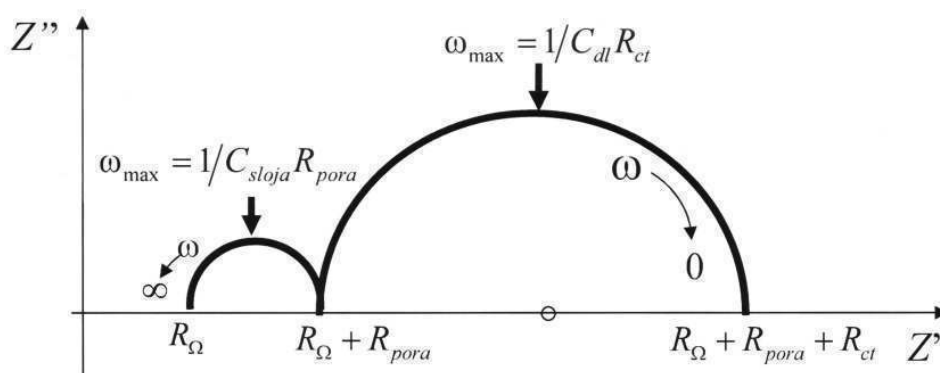
Slika 67. Ekvivalentni krug korozijskog sustava u prisutnosti poroznog sloja na površini elektrode [80]

Odnos ekvivalentnog električnog kruga i promjena fizikalnih svojstva premaza dan je shematskim prikazom na slici 68. Pune linije indiciraju mogući tok struje kroz porozni premaz do podloge.

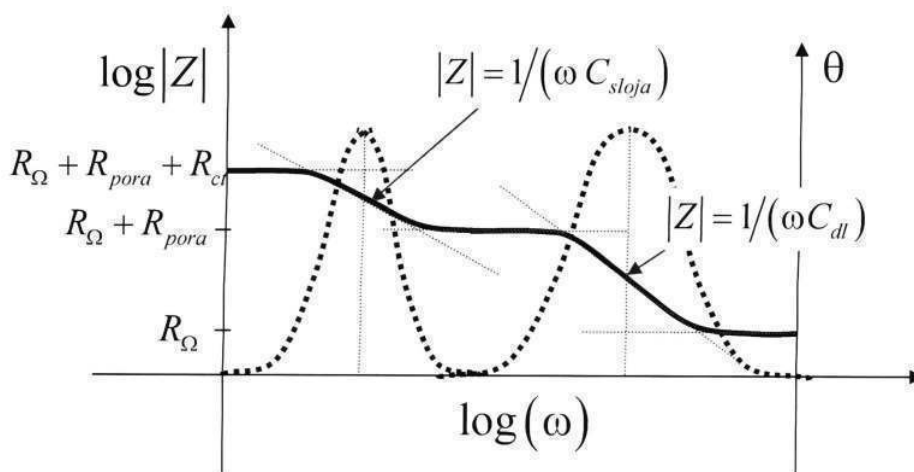


Slika 68. Prikaz korozijskog sustava u prisutnosti poroznog sloja na površini elektrode [80]

Za predloženi električni model prikazan na slici 67, Nyquistov i Bodeov dijagram imaju oblike prema slikama 69 i 70.



Slika 69. Nyquistov dijagram za porozni premaz [81]



Slika 70. Bodeov dijagram za porozni premaz [81]

Postojanje dvije kapacitivne petlje vidljive u Nyquistovom dijagramu ukazuje na unos elektrolita u premaz i koroziju podloge ispod premaza [83]. Iz Bodeovog dijagrama je vidljivo da je R_{pora} mnogo veći od R_{Ω} . Otpor kvalitetnog premaza je obično $>10^8 \Omega\text{cm}^2$, a lošeg premaza $<10^6 \Omega\text{cm}^2$ [81].

7. Eksperimentalni rad

Eksperimentalni dio rada se sastoji od pripreme površine uzoraka od niskougljičnog čelika, nanošenja premaza, kontroliranog sušenja te elektrokemijskih i ubrzanih korozijskih ispitivanja u cilju dokazivanja hipoteza rada. Istraživana je učinkovitost zaštite premaza, utjecaj promjene temperature na svojstva filma te ograničenja kod nanošenja vodorazrjedivih premaza u debelom sloju. Ovisno o predviđenom istraživanju premazi su sušeni pri temperaturama 5, 23 i 35 °C. Za ispitivanja su korišteni vodorazrjedivi premazi i premazi na bazi otapala od tri različita proizvođača. Oznake pojedinog premaza i premaznog sustava te područje istraživanja dani su tablicom 30.

Tablica 30. Oznake ispitivanih premaza i područje istraživanja

Oznaka uzorka	Vrsta premaza/sustava	Proizvođač	Učinkovitost zaštite	Utjecaj temperature sušenja	Nanošenje u debelom sloju
V1T	Vodorazrjedivi temeljni premaz	1		+	
V1T d	Vodorazrjedivi temeljni premaz u debelom sloju	1			+
V1M	Vodorazrjedivi međuslojni premaz	1			
V1Z	Vodorazrjedivi završni premaz	1			
V2T	Vodorazrjedivi temeljni premaz	2		+	
V2T d	Vodorazrjedivi temeljni premaz u debelom sloju	2			+
V2M	Vodorazrjedivi međuslojni premaz	2			
V2Z	Vodorazrjedivi završni premaz	2			
OT	Otapalni temeljni premaz	3		+	
OT1	Otapalni temeljni premaz pripremljen sa standardnim otvrdnjivačem	3		+	
OT2	Otapalni temeljni premaz pripremljen s niskotemperaturnim otvrdnjivačem	3		+	
OT d	Otapalni temeljni premaz u debelom sloju	3			+
OM	Otapalni međuslojni premaz	3			
OZ	Otapalni završni premaz	3			
V1S	Sustav premaza na bazi vode	1	+		
V2S	Sustav premaza na bazi vode	2	+		
V3S	Sustav premaza na bazi vode	2	+		
O	Sustav premaza na bazi otapala	3	+		

Utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma (tablica 31) istražen je na temeljnim premazima svakog od proizvođača. Premazi su na pripremljene pločice nanoseni pri sobnoj temperaturi, a sušeni pri tri različite temperature 5, 23, 35 °C i konstantnoj RV u klimatskoj komori. Za svaki režim sušenja, mjereno je vrijeme sušenja uređajem Drying Recorder te se periodički pratila tvrdoća premaza.

Nakon sušenja provedena su korozijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te je dana ocjena propadanja prevlaka sukladno normi HRN EN ISO 4628. Prionjivost premaza je određena sukladno normi HRN EN ISO 2409 prije i nakon korozijskih ispitivanja. Uzorci su posebno detaljno istraženi elektrokemijskim metodama. Snimanjem polarizacijskih krivulja određeni su parametri opće korozije, korozijski potencijal, polarizacijski otpor i gustoća korozijske struje, u skladu s normom DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) praćene su promjene vrijednosti otpora premaza kod 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl (simuliranje morskog okoliša), kako bi se definirala vodonepropusnost premaza. Svojstva i homogenost sloja (pojava pora) promatrana su primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a). Ispitivanjima u QUV komori istraženo je ponašanje premaza na djelovanje sunčevog svjetla.

Tablica 31. Plan istraživanja utjecaja promjene temperature sušenja na svojstva filma

ISPITIVANJE	NORMA	V1T			V2T			OT			DIMENZIJE UZORKA	TRAJANJE
TEMPERATURA [°C]		5	23	35	5	23	35	5	23	35		
DRYING TIME RECORDER		1	1	1	1	1	1	1	1	1	305x25 staklena pločica	24h
TVRDOĆA	ISO 1522	1	1	1	1	1	1	1	1	1	100x75 staklena pločica	21x24h
TVRDOĆA PO BUCHHOLZU	ISO 2815		2			2			2		150x75 dekapirani lim	
UDAR	ISO 6272		2			2			2		150x75 dekapirani lim	
ELASTIČNOST	ISO 1520		2			2			2		150x75 dekapirani lim	
DEBLJINA FILMA	ISO 2808	na svim uzorcima										
PRIONJIVOST	ISO 2409	1	1	1	1	1	1	1	1	1	150x100 čelična pločica	
SLANA KOMORA	ISO 9227	2	2	2	2	2	2	2	2	2	150x100 čelična pločica	720h
VLAŽNA KOMORA	ISO 6270-2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	150x100 čelična pločica	720h
PROCJENA PROPADANJA PREMAZA	ISO 4628											
E_{kor} , R_p , I_{kor}	DIN 50918	3	3	3	3	3	3	3	3	3	Ø16 čelična pločica	500h
EIS		2	2	2	2	2	2	2	2	2	Ø16 čelična pločica	500h
SEM		1	1	1	1	1	1	1	1	1	40x40 čelična pločica	

V1T – temeljni vodorazrjedivi premaz 1, V2T – temeljni vodorazrjedivi premaz 2, OT – temeljni premaz na bazi otapala

Svojstva premaza kod nanošenja u debelom sloju promatrana su na temeljnim premazima, pri čemu su isti nanijeti u trostrukoj većoj debljini od propisane. Premazi su nanoseni bezračnim prskanjem. Sušenje je provedeno pri sobnim uvjetima, temperaturi od 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$. Nakon 21 dan sušenja provedena su korozijska ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori te dana ocjena propadanja prevlaka sukladno normi HRN EN ISO 4628.

Prionjivost premaza određena je prije i nakon korozijskih ispitivanja. Snimanjem polarizacijskih krivulja u 3,5%-tnoj otopini NaCl definirana je postojanost premaza praćenjem promjene gustoće korozijske struje. Svojstva i homogenost sloja promatrana su SEM analizom. U tablici 32 je dan plan istraživanja prevelike debljine premaza na pojavu pogrešaka u filmu boje.

Tablica 32. Plan istraživanja prevelike debljine premaza na pojavu pogrešaka u filmu boje

ISPITIVANJE	NORMA	V1T d	V2T d	OT d	DIMENZIJE UZORKA	TRAJANJE ISPITIVANJA
TEMPERATURA [°C]		23	23	23		
DRYING TIME RECORDER		1	1	1	305x25 staklena pločica	24h
TVRDOĆA	ISO 1522	1	1	1	100x75 staklena pločica	21x24h
TVRDOĆA PO BUCHHOLZU	ISO 2815	2	2	2	150x75 dekapirani lim	
UDAR	ISO 6272	2	2	2	150x75 dekapirani lim	
ELASTIČNOST	ISO 1520	2	2	2	150x75 dekapirani lim	
DEBLJINA FILMA	ISO 2808	na svim uzorcima				
PRIONJIVOST	ISO 2409	1	1	1	150x100 čelična pločica	
SLANA KOMORA	ISO 9227	2	2	2	150x100 čelična pločica	720h
VLAŽNA KOMORA	ISO 6270-2	2	2	2	150x100 čelična pločica	720h
PROCJENA PROPADANJA PREMAZA	ISO 4628					
E_{kor} , R_p , I_{kor}	DIN 50918	2	2	2	Ø16 čelična pločica	500h
SEM		1	1	1	40x40 čelična pločica	

V1T d – temeljni vodorazrjedivi premaz 1, V2T d – temeljni vodorazrjedivi premaz 2, OT d – temeljni premaz na bazi otapala

Učinkovitost zaštite je istražena na sustavima premaza namijenjenim za korozivnost okoliša C4 sukladno normi HRN EN ISO 12944-2, prema preporuci proizvođača. Provedena su laboratorijska ispitivanja u slanoj, vlažnoj i QUV komori, te ispitivanja naizmjeničnim uranjanjem u 3,5% otopinu NaCl. Ispitana je debljina premaza te mehanička svojstva premaza: prionjivost, tvrdoća i otpornost na udar. Posebno je istražena postojanost premaza na djelovanje sunčevog svjetla kroz 1000 sati izlaganja QUV ciklusu. Rezultati QUV ispitivanja su predstavljeni u CIE LAB sustavu. Praćena je i promjena sjaja premaza. Polarizacijskim ispitivanjima utvrđena je postojanost sustava zaštitnih premaza na djelovanje 3,5%-tne otopine NaCl. Ocjena svojstva zaštite vodorazrjedivog sustava premaza i mogućnosti primjene istih za industrijsku zaštitu provedena su usporedbom rezultata ispitivanja sa sustavom premaza na bazi otapala, a koji je odabran prema normi HRN EN ISO 12944-5 i danas se efektivno koristi za zaštitu konstrukcija u industrijskim i obalnim područjima sa srednjim salinitetom.

Mogućnost primjene vodorazrjedivog sustava premaza za zaštitu od korozije u morskoj atmosferi je sagledana prema trajnosti zaštite kod ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori, sukladno normi HRN EN ISO 12944-6. Ovisno o broju sati ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori bez pojave korozije, norma preporuča ispitani sustav premaza za određenu korozivnost okoliša. Vrednovanje rezultata je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 4628. Plan istraživanja učinkovitosti zaštite vodorazrjedivih premaza je dan tablicom 33.

Tablica 33. Plan istraživanja učinkovitosti zaštite vodorazrjedivih premaza

ISPITIVANJE	NORMA	V1	V2	O	DIMENZIJE UZORKA	TRAJANJE ISPITIVANJA
DEBLJINA FILMA	ISO 2808	na svim uzorcima				
SLANA KOMORA	ISO 9227	2	2	2	150x200 čelična pločica	720h
VLAŽNA KOMORA	ISO 6270-2	2	2	2	150x200 čelična pločica	720h
URANJANJE	ASTM G 44	2	2	2	150x70 čelična pločica	1000h
PROCJENA PROPADANJA PREMAZA	ISO 4628					
QUV KOMORA	ISO 4892-2	1	1	1	150x70 Al pločica	1000h
SJAJ	ISO 2813					
PRIONJIVOST	ISO 2409	1	1	1	150x200 čelična pločica	
TVRDOĆA PO BUCHHOLZU	ISO 2815	1	1	1	150x75 dekapirani lim	
UDAR	ISO 6272	1	1	1	150x75 dekapirani lim	
ELASTIČNOST	ISO 1520	1	1	1	150x75 dekapirani lim	
E_{kor} , R_p , I_{kor}	DIN 50918	2	2	2	Ø16 čelična pločica	500h

V1 – sustav vodorazrjedivih premaza 1, V2 – sustav vodorazrjedivih premaza 2, O – sustav premaza na bazi otapala

7.1. Priprema površine

Kao podloga kod ispitivanja premaza odabran je niskougljični čelik oznake DC03 sukladno normi HRN EN 10130 (W. Nr. 1.0347), debljine 2,5 mm. U tablici 34 je dan kemijski sastav čelika. Priprema uzoraka se sastojala od izrezivanja potrebnog broja pločica definirane dimenzije na strojnim škarama te pripreme površine pjeskarenjem u AKZ pogonu tvrtke Gredelj iz Zagreba.

Tablica 34. Kemijski sastav čelika [84]

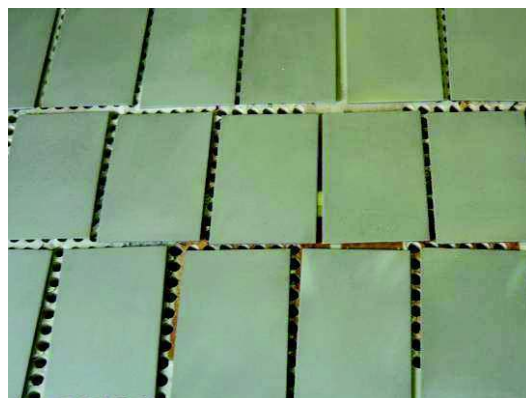
Oznaka čelika	Kemijski sastav [%]			
	C	Mn	P	S
DC03	≤0,08	≤0,45	≤0,030	≤0,025

Pjeskarenje je provedeno mineralnim abrazivnim zrcima od talioničke šljake MSK (njem. *Schmelzkammerschlacke*), granulacije 1 do 2 mm sukladno normi DIN 8201.

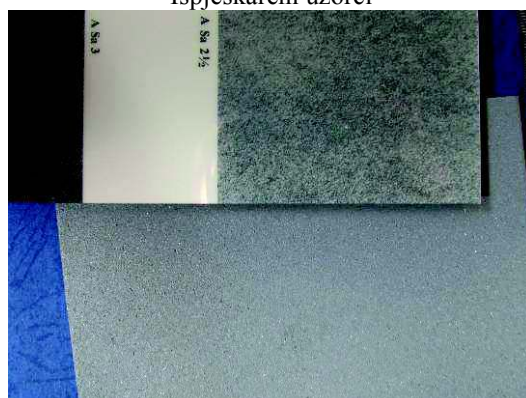
Radni tlak kod pjeskarenja iznosio je 7 bara. Vizualnim uspoređivanjem tretirane površine i fotografije standarda HRN EN ISO 8501-1:1988 utvrđeno je da je površina pripremljena u kvaliteti Sa 2,5 (slika 71).



Priprema površine pjeskarenjem u AKZ pogonu tvrtke Gredelj



Ispjeskareni uzorci



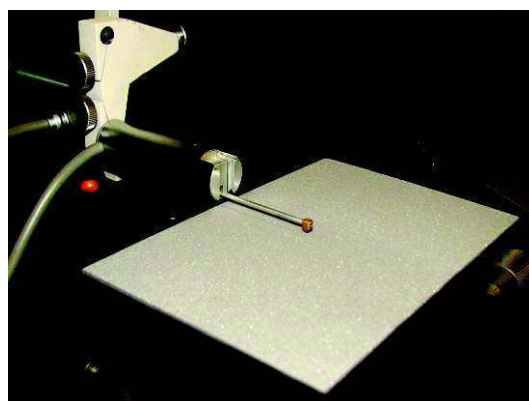
Kvaliteta pripremljene površine Sa 2,5

Slika 71. Uzorci nakon pripreme površine pjeskarenjem

Hrapavost pripremljene površine je određena na uređaju *Perthometer S8P* proizvođača Mahr Perthen u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (slika 72).



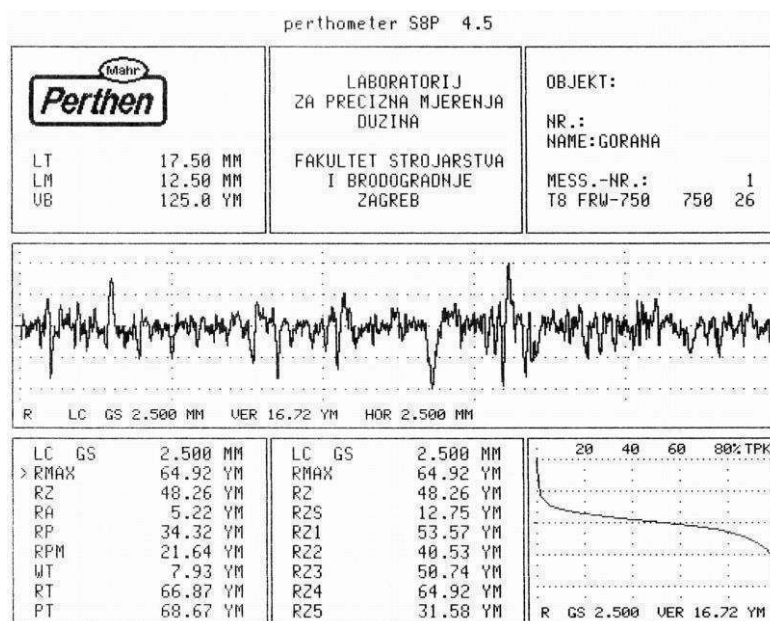
Perthometer S8P



Prolaz ticala po uzorku

Slika 72. Određivanje hrapavosti površine na uređaju *Perthometer S8P*

Izmjeren je parametar hrapavosti $R_z = 48,26 \mu\text{m}$. Prema normi ISO 4287/1-1984, R_z je definiran kao aritmetička sredina visina neravnina u 10 točaka i često služi za opisivanje kvalitete pripremljene površine prije premazivanja. Mjerenje hrapavosti je provedeno na 3 pločice izuzete slučajnim odabirom. Iz ispisa profila hrapavosti (slika 73) je vidljivo da se radi o ujednačenom profilu s aritmetičkom sredinom odstupanja profila $R_a = 5,22 \mu\text{m}$. Karakteristike mjerenja su duljina prolaza 12,5 mm i granična valna duljina (*cutoff*) 2,5 mm.

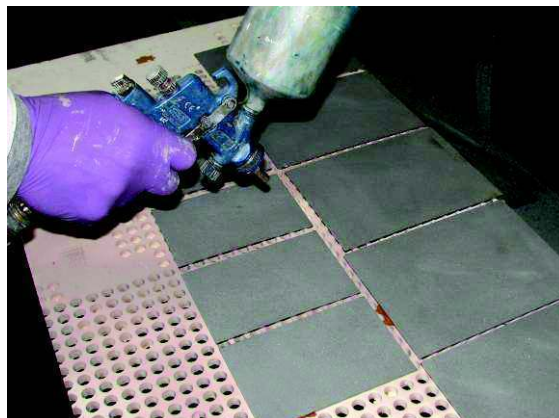


Slika 73. Rezultat mjerenja hrapavosti

Uzorci su nakon pjeskarenja odmašćeni krpicom natopljenom lakim benzinom te neposredno prije nanošenja premaza otprašeni zrakom (slika 74). Vizualnom kontrolom je još jednom provjerena ujednačenost pripremljene površine svih uzoraka, nakon čega je uslijedilo nanošenje premaza.



Odmašćivanje uzoraka



Otprašivanje zrakom

Slika 74. Priprema površine prije nanošenja premaza

7.2. Nanošenje premaza

Nanošenje premaza je provedeno u lakirnici tvrtke *Chromos boje i lakovi* iz Zagreba. Pripremljeni uzorci i boja su prije nanošenja temperirani na sobnim uvjetima. Za korozijska ispitivanja i određivanje fizikalnih svojstva, premazi su nanoseni bezračnim prskanjem, dok je za ispitivanje tvrdoće po Konigu, stupnja sušenja uređajem Drying recorder i saga premaza, nanošenje provedeno kubnim aplikatorima. Kod svake aplikacije mjereni su mikroklimatski uvjeti, te je određivana viskoznost i temperatura zamiješane boje. U tablici 35 su prikazani postupci nanošenja premaza ovisno o vrsti podloge i predviđenom ispitivanju.

Tablica 35. Postupci nanošenja premaza

Uzorak	Dimenzija [mm]	Ispitivanje	Bezračno prskanje	Kubni aplikator	
				[100-1100 μ m]	[150/225 μ m]
Čelične pjeskarene pločice	150x200 150x100 40x40 Ø 16	Korozijska ispitivanja	+		
Dekapirani lim	150x75	Fizikalna svojstva	+		
Al pločice	100x75	QUV ispitivanje	+		
Dekapirani lim	210x300	Sag premaza		+	
Staklene pločice	100x75	Tvrdoća po Konigu			+
Staklene pločice	305x25	Stupanj sušenja			+

Za istraživanje utjecaja temperature na svojstva sloja, premazi su nanoseni u nominalnoj debljini i sušeni 21 dan pri temperaturi 5, 23 i 35 °C, dok je za istraživanje sustava premaza i premaza nanosenih u debelom sloju sušenje provedeno pri sobnim uvjetima, 23±2 °C i RV 55±5%. Slojevi u premaznom sustavu su nanoseni u razmaku od 24 sata. Sušenje je trajalo 21 dan. Bezračno prskanje je provedeno električnim uređajem GRACO ULTRA MAX II, prikazanim na slici 75. Kod nanošenja na podlogu **nije primijećeno pjenjenje boje**.



Uređaj za bezračno prskanje:
 - model GRACO ULTRA MAX II
 - maksimalni pritisak 230 bar
 - težina od 43 do 55 kg
 - snaga motora od 1,3 do 1,65 kW
 - tip električni

Slika 75. Uređaj za bezračno prskanje GRACO

7.2.1. Nanošenje temeljnog premaza V1T

Premaz oznake V1T je vodorazrjeđivi epoksidni premaz koji se primjenjuje kao temeljni i međusloj u premaznom sustavu V1, a otvrdnjava pri temperaturama iznad 5°C. Sadržava aktivne antikorozijske pigmente cinkovog oksida ZnO i inhibitore protiv površinske korozije (engl. *flash rust inhibitors*). Tehnički podaci premaza V1T su dani tablicom 36.

Tablica 36. Temeljni vodorazrjeđivi premaz oznake V1T

Tip	2K epoksi vodorazrjeđivi premaz
Otvrdnjivač	amin
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 23 °C	3 sata
Omjer miješanja A:B (težinski)	1:1,2
Razrjeđenje vodom (težinski)	-
Nijansa	siva
Izgled	sjajan
Sadržaj suhe tvari (vol%)	46±2
HOS	60 g/l
Debljina suhog filma	100 µm
Debljina mokrog filma	220 µm
Teoretska izdašnost	4,6 m ² /l
Sušenje pri 23 °C	
Suh na prašinu	
Suh na dodir	45 min
Potpuno suho	1 dan
Međupremazni interval pri 23 °C	
Minimalni	1,5 sat

Priprema boje se sastojala od zasebnog miješanja osnove i otvrdnjivača do ostvarivanja ujednačenog izgleda, a zatim i međusobnog zamješavanja u omjeru 1:1,2. Neposredno prije nanošenja, izmjerena je viskoznost boje 2790 mPas i temperatura 21,6 °C. Slika 76 prikazuje vaganje komponenti prije zamješavanja te određivanje viskoziteta i temperature zamiješane boje.



Zamješavanje komponenti



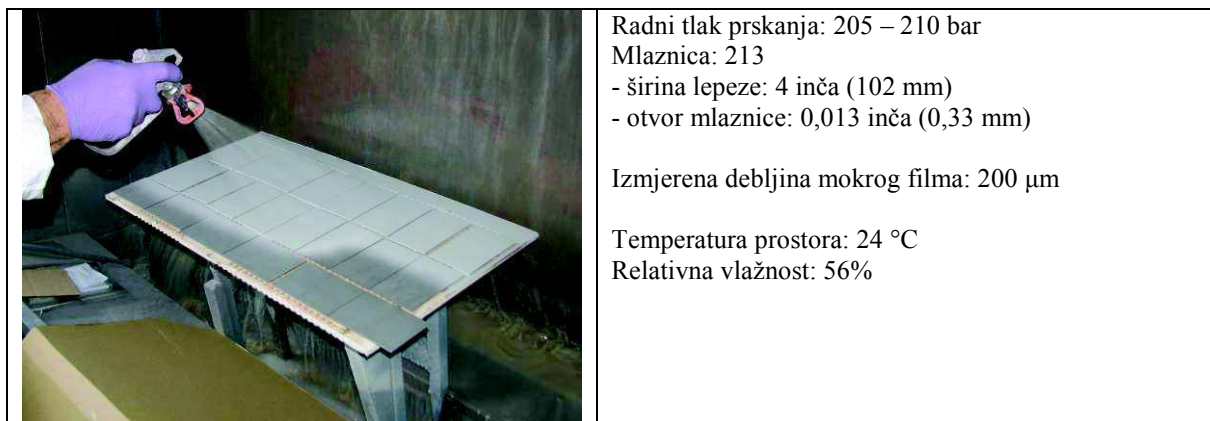
Određivanje viskoziteta,
viskozitet boje = 2790 mPas



Mjerenje temperature,
T = 21,6 °C

Slika 76. Priprema boje za bezračno prskanje

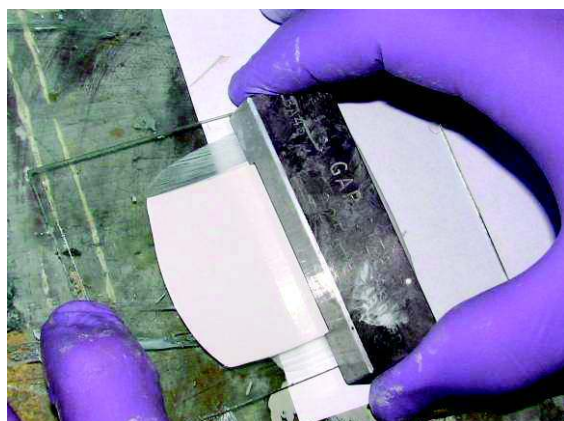
Na metalne pločice premaz je nanijet bezračnim prskanjem (slika 77). Na samom početku prskanja, izmjerena je debljina mokrog filma DMF = 200 μm , kako bi se podesila tehnika rada. Nakon nanošenja u nominalnoj debljini, premaz je nanesen i u debelom sloju. Radni tlak prskanja je iznosio 205 - 210 bara.



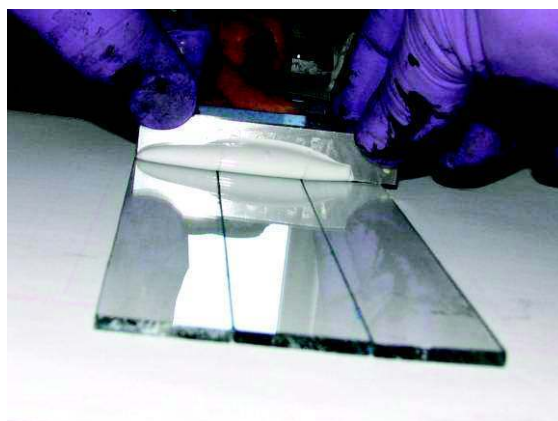
Slika 77. Uvjeti i postupak prskanja premaza V1T

Izmjerena debljina suhog filma temeljnog premaza V1T na uzorcima na koje je drugi dan nanijet međusloj je iznosila **od 91,2 do 169 μm** .

Priprema uzoraka za ispitivanja tvrdoće po Konigu i stupnja sušenja uređajem „Drying Recorder“ prikazana je slikom 78. Premaz je nanijet na staklene pločice kubnim aplikatorom oznake BA45 u debljini mokrog filma 225 μm . Radni uvjeti kod nanošenja premaza su iznosili 24 °C, RV 53%.



Nanošenje V1T premaz na staklenu pločicu za ispitivanje tvrdoće



Priprema pločice za određivanje stupnja sušenja

Slika 78. Priprema uzoraka za praćenje tvrdoće i stupnja sušenja

Za određivanje granične debljine premaza pri kojoj dolazi do curenja s vertikalnih površina tzv. *saga*, boja je kubnim aplikatorom nanijeta na pločicu od dekapiranog lima, koja je zatim okrenuta u vertikalni položaj. Pločica je prethodno odmašćena acetonom. Nakon 24 sata sušenja pri sobnim uvjetima, vizualnim pregledom je utvrđena debljina pri kojoj je došlo do curenja boje. Za nanošenje je korišten kubni aplikator s mjernim područjem 100-1100 μm , što označava debljinu mokrog filma boje. Postupak nanošenja je prikazan slikom 79.



Sipanje boje u kubni aplikator, mjerno područje
100 – 1100 μm



Nanošenje premaza povlačenjem aplikatora

Slika 79. Postupak nanošenja premaza V1T za određivanja *saga* premaza

Određena granična debljina mokrog filma premaza V1T pri kojoj dolazi do *saga* boje iznosi 700 μm . Slika 80 prikazuje rezultate ispitivanja.

	DMF [μm]	Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza V1T je 600 μm . Temperatura prostora: 24 °C Relativna vlažnost: 54%
	100	
	200	
	300	
	400	
	500	
	600	
	700	
	800	
	900	
	1000	
	1100	

Slika 80. Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1T

7.2.2. Nanošenje međusloja V1M

Međuslojni vodorazrjedivi premaz oznake V1M je jednak kao prethodno naneseći temeljni sloj V1T. To je 2K epoksi vodorazrjedivi premaz, zamiješan u volumenskom omjeru 1:1,2 i nanijet na uzorke u debljini suhog filma od 100 μm . Boju prije nanošenja nije bilo potrebno razrijediti. Mjerenje debljine mokrog filma i postupak bezračnog nanošenja međusloja V1M prikazani su slikom 81. Prije nanošenja boje, uzorci su otprašeni zrakom. Kako se radi o međusloju koji je jednak kao i temeljni sloj, podešeni su jednaki parametri prskanja.



Izmjerena debljina mokrog filma: 200 μm
 Temperatura prostora: 24 °C
 Relativna vlažnost: 56%



Radni tlak prskanja: 205 – 210 bar
 Mlaznica: 213

Slika 81. Bezračno prskanje međusloja V1M

Sušenje je provedeno na sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$. Nakon 24 sata izmjerena je debljina suhog filma međusloja **od 179 do 265 μm** .


7.2.3. Nanošenje završnog premaza V1Z

Završni premaz V1Z u vodorazrjedivom premaznom sustavu 1 je akrilna emulzija vrlo dobre otpornosti na atmosferilije. Namijenjen je primjeni u vodorazrjedivom i premaznom sustavu na bazi otapala. Tehnički podaci premaza V1Z su dani tablicom 37.

Tablica 37. Završni vodorazrjedivi premaz oznake V1Z

Tip	akrilna emulzija
Otvrdnjivač	
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 20 °C	
Omjer miješanja A:B (težinski)	
Razrjeđenje vodom (težinski)	
Nijansa	crna
Izgled	sjajan
Sadržaj suhe tvari (vol%)	37±2
HOS	70 g/l
Debljina suhog filma	60 µm
Debljina mokrog filma	170 µm
Teoretska izdašnost	6,16 m ² /l
Sušenje pri 23 °C	
Suh na prašinu	
Suh na dodir	25 min
Potpuno suho	60 min

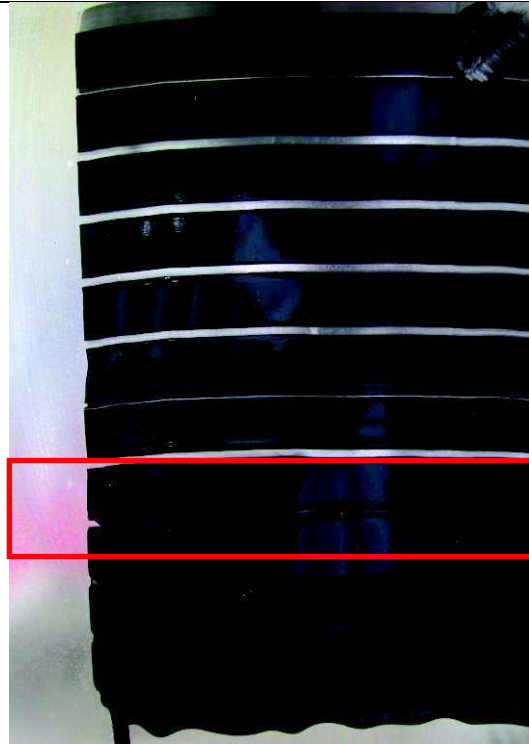
Prije nanošenja, boja je promiješana te je izmjeren viskozitet od 2960 mPaS i temperatura od 21,6 °C. Postupak i parametri bazračnog nanošenja prikazani su slikom 82. Uzorci su nakon nanošenja sušeni pri sobnim uvjetima, 23±2 °C i RV 55±5%.

	Radni tlak prskanja: 210 – 218 bar
	Mlaznica: 213
	Izmjerena debljina mokrog filma: 150 µm
	Temperatura prostora: 24 °C Relativna vlažnost: 54,5%

Slika 82. Bezračno nanošenje završnog sloja V1Z

Za periodičko praćenje otvrdnjavanja, premaz je nanijet na 3 staklene pločice kubnim aplikatorom oznake BA30 u debljini mokrog filma od 150 µm. Premazane pločice su zatim stavljene u komore na temperature sušenja 5, 23, 35 °C.

Za ispitivanje saga, premaz V1Z je nanijet na pločicu od dekapiranog lima kubnim aplikatorom mjernog područja 100 – 1100 µm. Nakon 24 sata sušenja pri sobnim uvjetima, određen je sag boje. Rezultat je dan slikom 83. Iz određene visoke vrijednosti debljine premaza, DMF = 800 µm, pri kojoj je došlo do curenja, zaključuje se da se premaz V1Z može koristiti za debeloslojnu zaštitu.

	DMF [μm]	Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza V1Z je 700 μm .
	100	Temperatura prostora: 24 °C Relativna vlažnost: 54%
	200	
	300	
	400	
	500	
	600	
	700	
	800	
	900	
	1000	

Slika 83. Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1Z

7.2.4. Nanošenje temeljnog vodorazrjedivog premaza V2T

V2T je 2K epoksi premaz na bazi vode sa cinkfosfatnim pigmentima. Koristi se kao temeljni premaz u sustavu premaza za zaštitu u industrijskoj i morskoj atmosferi. Namijenjen je zaštiti stambenih i transportnih kontejnera, vlakova i građevinskih strojeva. Tehnički podaci premaza V2T su dani tablicom 38.

Tablica 38. Temeljni vodorazrjeđivi premaz oznake V2T

Tip	2K epoksi vodorazrjeđivi premaz
Otvrdnjivač	poliamin
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 20 °C	4 sata
Omjer miješanja A:B (težinski)	10:1
Razrjeđenje vodom (težinski)	2%
Nijansa	siva
Izgled	pumat
Sadržaj suhe tvari (vol%)	47
HOS	40 g/l
Debljina suhog filma	60 μm
Debljina mokrog filma	130 μm
Teoretska izdašnost	7,8 m ² /l
Sušenje pri 20 °C	
Suh na prašinu	15 min
Suh na dodir	60 min
Potpuno suho	7 dana
Međupremazni interval pri 25 °C	
Minimalni	4 sata
Maksimalni	30 dana

Za nanošenje temeljnog premaza pripremljeno je 4 kg boje (slika 84). Nakon zamješavanja, izmjerena je temperatura boje od 22,4 °C i viskozitet od 3510 mPas.



Miješanje baze 2K boje



Zamješavanje osnove i komponente prema težinskom omjeru



Miješanje boje do postizanja potrebne viskoznosti za nanošenje

Slika 84. Priprema 2K boje za nanošenje

Nanošenje premaza na metalne pločice je provedeno bezračnim prskanjem. Slika 85 prikazuje postupak i parametre bezračnog prskanja. Na uzorke koji su predviđeni za zaštitu sustavom premaza, je nakon 24 sata sušenja pri sobnim uvjetima, 23±2 °C i RV 55±5%, nanesen međusloj.



Radni tlak prskanja: 205 – 210 bar

Mlaznica: 213

- širina lepeze: 4 inča (102 mm)

- otvor mlaznice: 0,013 inča (0,33 mm)

Izmjerena debljina mokrog filma: 200 µm

Temperatura prostora: 24 °C

Relativna vlažnost: 56%

Slika 85. Bezračno nanošene boje na čelične uzorke

Za mjerenje tvrdoće i stupnja sušenja pri temperaturama 5, 23 i 35 °C, premaz je nanijet na staklene pločice kubnim aplikatorom (slika 86). Uvjeti kod nanošenja premaza su iznosili: 24 °C i RV 54%.



Nanošenje boje kubnim aplikatorom, za debljine mokrog filma 225 μm



Pripremljeni uzorci za ispitivanje tvrdoće kod sušenja pri temperaturama: 5, 23, 35 $^{\circ}\text{C}$

Slika 86. Priprema uzoraka za praćenje otvrdnjavanja premaza V2T

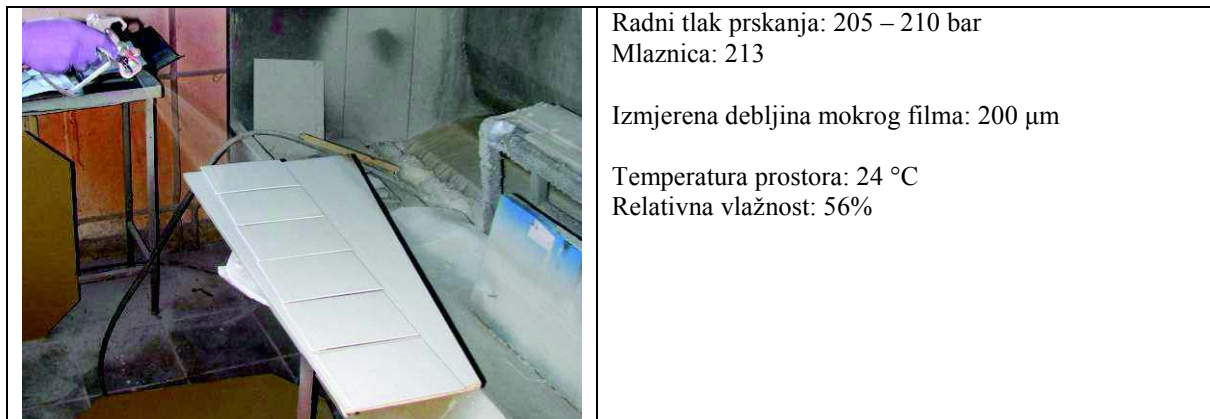
Za ispitivanje saga boje, pripremljena boja je kubnim aplikatorom nanijeta na ploču od dekapiranog lima. Slika 87 prikazuje rezultate određivanja saga nakon 24 sata za temeljni premaz V2T. Utvrđeno je kako je **400 μm** granična debljina mokrog filma premaza V2T pri kojoj dolazi do curenja nakon nanošenja na vertikalnu površinu.

	DMF [μm]	<p>Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza V2T je 300 μm.</p> <p>Temperatura prostora: 24 $^{\circ}\text{C}$ Relativna vlažnost: 54%</p>
	100	
	200	
	300	
	400	
	500	
	600	
	700	
	800	
	900	
	1000	

Slika 87. Rezultati ispitivanja granične debljine curenja premaza V1Z

7.2.5. Nanošenje međusloja V2M

Međuslojni premaz V2M je jednak kao i temeljni premaz u vodorazrjedivom premaznom sustavu V2. Prije nanošenja, premaz se zamiješao u težinskom omjeru 10:1 i razrijedio 2% vodom. Nanijet je u debljini suhog filma od 100 μm . Prije nanošenja je izmjeren viskozitet boje od 3470 mPas i temperatura 22,8 °C. Bezračno prskanje međusloja V2M prikazano je slikom 88.



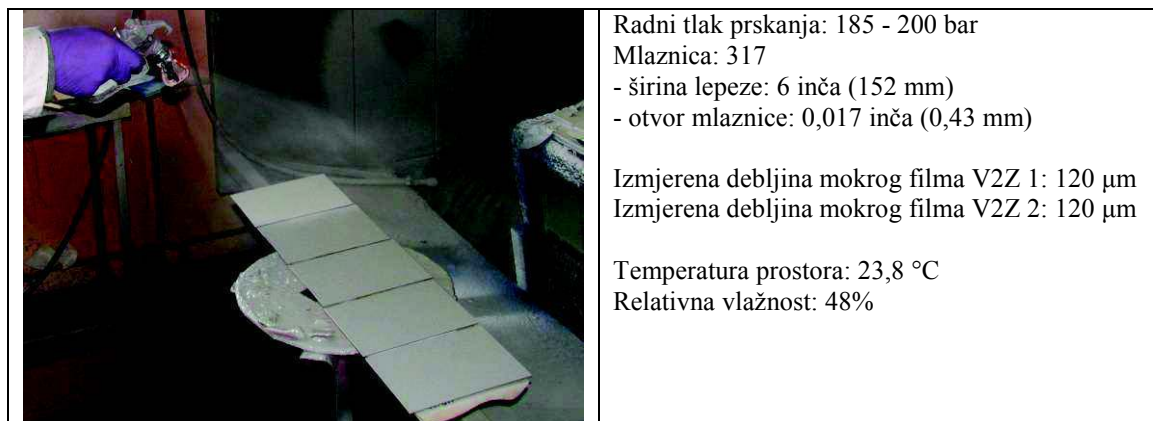
Slika 88. Bezračno prskanje međusloja V2M

7.2.6. Nanošenje završnog premaza V2Z

Vodorazrjedivi sustav V2 nanesen je u dvije varijante, sa završnim 1K akrilnim premazom te završnim 2K poliuretanskim premazom. Karakteristike premaza V2Z su dane tablicom 39. Nanošenje završnog akrilnog premaza V2Z1 je prikazano slikom 89.

Tablica 39. Završni vodorazrjedivi premazi oznake V2Z

	V2Z 1	V2Z 2
Tip	stiren akrilna disperzija	2K PUR
Otvrdnjivač		
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 20 °C		4 sata
Omjer miješanja A:B		3,6:1
Razrjeđenje (vol%)	3% (vodom)	
Nijansa	siva/plava	plava/crna
Izgled	polusjajni	polusjajni
Sadržaj suhe tvari (vol%)	42	47
HOS	30 g/l	70 g/l
Debljina suhog filma	50 μm	50 μm
Debljina mokrog filma	120 μm	105 μm
Teoretska izdašnost	8,4 m^2/l	9,4 m^2/l
Sušenje pri 20 °C		
Suh na prašinu	7 min	8 min
Suh na dodir	12 min	3,5 sata
Potpuno suho		8 dana



Slika 89. Nanošenje završnog akrilnog premaza V2Z1

Za određivanje tvrdoće po Konigu, završni premazi V2Z1 i V2Z2 su nanijeti kubnim aplikatorom oznake BA30 u debljini mokrog filma od 150 µm, na staklene pločice.

Za određivanje saga, premazi V2Z1 i V2Z2 su kubnim aplikatorom mjernog područja 100 - 1100 µm nanijeti na pločice od dekapiranog lima. Zbog nedostatne količine boje, za ispitivanje saga su korišteni jednaki premazi, samo drugačije nijanse od premaza koji su nanijeti bezračnim prskanjem. Granična debljina mokrog filma premaza pri kojoj je došlo do saga s površine je očitana nakon 24 sata. Rezultati ispitivanja su dani slikom 90.

Premaz V2Z 1	DMF [µm]	Premaz V2Z 2
	100	
	200	
	300	
	400	
	500	
	600	
	700	
	800	
	900	
	1000	
	1100	
Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza V2Z 1 je 400 µm .		Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza V2Z 2 je 1100 µm .

Slika 90. Određivanje saga premaza V2Z

Utvrđeno je da premaz V2Z 2 ne curi s vertikalnih površina i kod velikih debljina mokrog filma $DMF = 1100 \mu m$, ali pokazuje druge pogreške u filmu zbog nanošenja u predebelom sloju. Kod većih debljina došlo je do brzog površinskog sušenja premaza, dok je u sloju još uvijek bilo vode i otapala. Naknadno isparavanje prouzročilo je mjehuranje površine premaza. Stoga, granična debljina kod nanošenja premaza V2Z 2 pri kojoj dolazi do pojave defekata u filmu iznosi **300 μm** . Granična debljina premaza V1Z 1 pri kojoj je došlo do curenja s površine je **400 μm** . Defekti u filmu premaza V1Z 1 nisu primijećeni.

7.2.7. Nanošenje temeljnog premaza OT

Temeljni premaz oznake OT je 2K epoksidni premaz na bazi otapala sa cinkfosfatnim pigmentima (tablica 40). Odlikuje ga odlično prijanjanje na sve metalne podloge te na stare premaze (alkidne, klorkaučuk, vinilne, epoksidne i poliuretanske). Otporan je na vodu i povremeno izlaganje blažim kemikalijama.

Tablica 40. Temeljni vodorazrjedivi premaz oznake OT

Tip	2K epoksi premaz na bazi otapala
Otvrdnjivač (standardni/niskotemperaturni)	poliamid
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 20 °C	8 sata
Omjer miješanja A:B (težinski)	100:10
Vrijeme indukcije	30 min
Razrjeđenje	
Nijansa	roza
Izgled	mat
Sadržaj suhe tvari (vol%)	54
HOS	465 g/l
Debljina suhog filma	120 μm
Debljina mokrog filma	220 μm
Teoretska izdašnost	4,5 m ² /l
Sušenje pri 20 °C	
Suh na prašinu	30 min
Suh na dodir	2 sata
Potpuno suho	
Međupremazni interval pri 20 °C	
Minimalni (epoksidne i PUR boje)	2 sata
Maksimalni (epoksidne i PUR boje)	3 mjeseca

Za pripremu 2K boje za istraživanje sušenja premaza pri temperaturi od 5 °C korišten je niskotemperaturni otvrdnjivač (premaz OT2), dok je za temperature 20 i 35 °C korišten standardni otvrdnjivač (premaz OT1). Slika 91 prikazuje postupak pripreme boje za nanošenje. Prije nanošenja određena je temperatura i viskoznost zamiješane boje. Za premaz OT1 viskoznost je iznosila 6400 mPas, a temperatura 22,1 °C, dok je kod premaza OT2 viskoznost iznosila 7400 mPas, a temperatura 22,8 °C.



Miješanje baze



Dodavanje otvrdnjivača u omjeru 10:1



Mjerenje temperature zamiješane boje

Slika 91. Priprema boje OT za nanošenje

Bezračno nanošenje premaza na metalne uzorke uslijedilo je 30 minuta od miješanja, što je potrebno indukcijsko vrijeme za reakciju između dvije komponente premaza. Slika 92 prikazuje postupak mjerenja debljine mokrog filma i nanošenja temeljnog premaza OT na pripremljene uzorke. Uz sliku su dani i parametri prskanja. Nakon 24 sata izmjerena je debljina suhog filma temeljnog premaza OT **od 88,5 do 177 μm** .

	<p>Radni tlak prskanja: 222 bar Mlaznica: 317 - širina lepeze: 6 inča (152 mm) - otvor mlaznice: 0,017 inča (0,43 mm)</p> <p>Izmjerena debljina mokrog filma: 200 μm</p> <p>Temperatura prostora: 22,5 °C Relativna vlažnost: 59%</p>
Priprema uzoraka za ispitivanja na temperaturama 20 i 35 °C	Priprema uzoraka za ispitivanja na temperaturi 5 °C

Slika 92. Bezračno prskanje OT temeljnog premaza

Za praćenje svojstva sušenja, premaz je kubnim aplikatorom, oznake BA45 u debljini mokrog filma 225 μm , nanesen na 3 staklene pločice dimenzija 100x75 mm na kojima će se određivati tvrdoća njihalom po Konigu te na pločicu dimenzija 305x25 mm za određivanje stupnja sušenja uređajem Drying Recorder. Nanošenje premaza je prikazano slikom 93. Izmjereni su radni uvjeti $T = 22,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $RV\ 59\%$.



Nanošenje boje za ispitivanje tvrdoće po Konigu



Priprema uzorka za određivanje stupnja sušenja



Položaj uzorka na uređaju „Drying recorder“

Slika 93. Priprema uzoraka za istraživanja svojstva sušenja premaza

Postupak nanošenja premaza OT za određivanje saga je prikazan slikom 94.



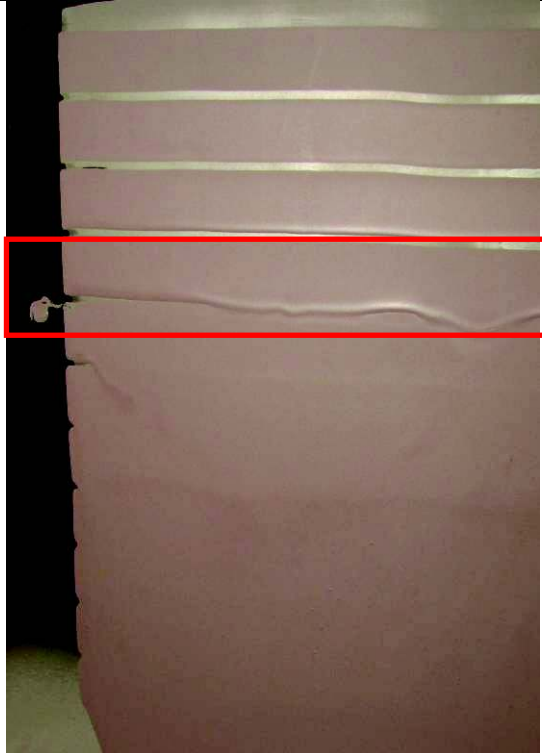
Sipanje boje u kubni aplikator, mjerno područje 100 – 1100 μm



Nanošenje premaza povlačenjem aplikatora

Slika 94. Nanošenje premaza OT na ploču od dekapiranog lima za određivanje saga boje

Utvrđena granična debljina premaza OT pri kojoj je došlo do curenja s površine iznosi 400 μm . Rezultati određivanja saga premaz su dani slikom 95.

	DMF [μm]	Granična debljina pri kojoj ne dolazi do curenja premaza OT je 300 μm .
	100	Temperatura prostora: 22,5 °C Relativna vlažnost: 59%
	200	
	300	
	400	
	500	
	600	
	700	
	800	
	900	
	1000	
	1100	

Slika 95. 2K epoksi temeljni premaz na bazi otapala zamiješan s standardnim otvrdnjivačem

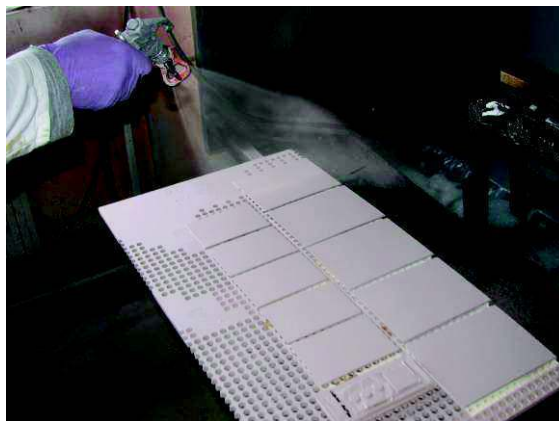
7.2.8. Nanošenje međusloja OM

Međuslojni premaz OM u otapalnom premaznom sustavu je 2K epoksi premaz na bazi otapala pigmentiran cinkfosfatom. Isti je kao i temeljni premaz OT i nanosi se u jednakoj debljini suhog filma od 100 μm kao prethodno nanesen temeljni sloj.

Priprema boje za bezračno nanošenje počinje od zamješavanja baze i komponente u težinskom omjeru 100:10. Za međusloj je korišten standardni otvrdnjivač za sušenje na sobnim i višim temperaturama pošto se za ispitivanje učinkovitosti premaznog sustava sušenje provodi na sobnoj temperaturi od 23 °C. Nakon zamješavanja 2K boje, izmjerena je temperatura iznosila 21,8 °C, a viskoznost mješavine 7720 mPas. Od pripreme do nanošenja međuslojnog premaza OM, pričekalo se induksijsko vrijeme od 30 min. Slika 96 prikazuje mlaznicu oznake 317 proizvođača GRACO i postupak bezračnog nanošenja međuslojnog epoksi premaza.



Mlaznica: 317
 - kut lepeze: 30°
 - širina lepeze: 6 inča (152 mm)
 - otvor mlaznice: 0,017 inča (0,43 mm)



Radni tlak prskanja: 205 – 210 bar
 Izmjerena debljina mokrog filma: 200 µm
 Temperatura prostora: 24 °C
 Relativna vlažnost: 56%

Slika 96. Bezračno prskanje međuslojnog epoksidnog premaza na bazi otapala

Nakon 24 sata izmjerena je debljina suhog filma temelja i međusloja **od 170 do 303 µm**.

7.2.9. Nanošenje završnog premaza OZ

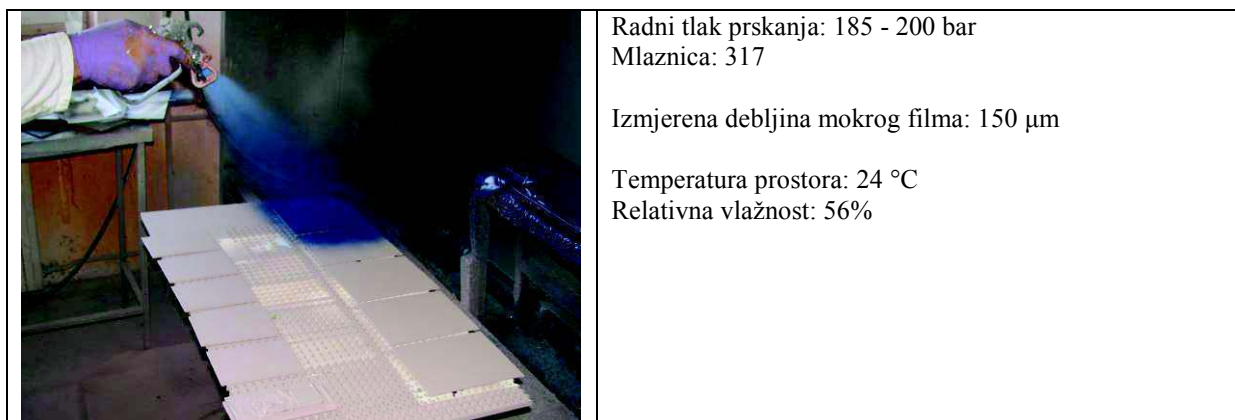
Završni premaz OZ je jednokomponentni pokrivni premaz na osnovi vinil-akrilnog veziva. Koristi se kao pokrivni premaz u sustavu zaštite različitih čeličnih konstrukcija, transportnih i stambenih kontejnera i za industrijsko lakiranje metalnih površina za koje se zahtjeva kvalitetna antikorozijska zaštita. Omogućava i izravnu aplikaciju na pocinčane površine. Tehnički podaci premaza OZ su dani tablicom 41.

Tablica 41. Završni vodorazrjedivi premaz oznake OZ

Tip	vinil-akril
Otvrdnjivač	
Radno vrijeme mješavine (pot life) pri 20 °C	
Omjer miješanja A:B	
Razrjeđenje	
Nijansa	
Izgled	sjajni
Sadržaj suhe tvari (vol%)	40
HOS	540 g/l
Debljina suhog filma	60 µm
Debljina mokrog filma	150 µm
Teoretska izdašnost	6,7 m ² /l
Sušenje pri 20 °C	
Suh na prašinu	20 min
Suh na dodir	30 min
Potpuno suho	

Priprema boje prije nanošenja se sastojala od miješanja, te kontrole temperature i viskoznosti. Izmjerena je viskoznost od 1120 mPas i temperatura od 21,6 °C.

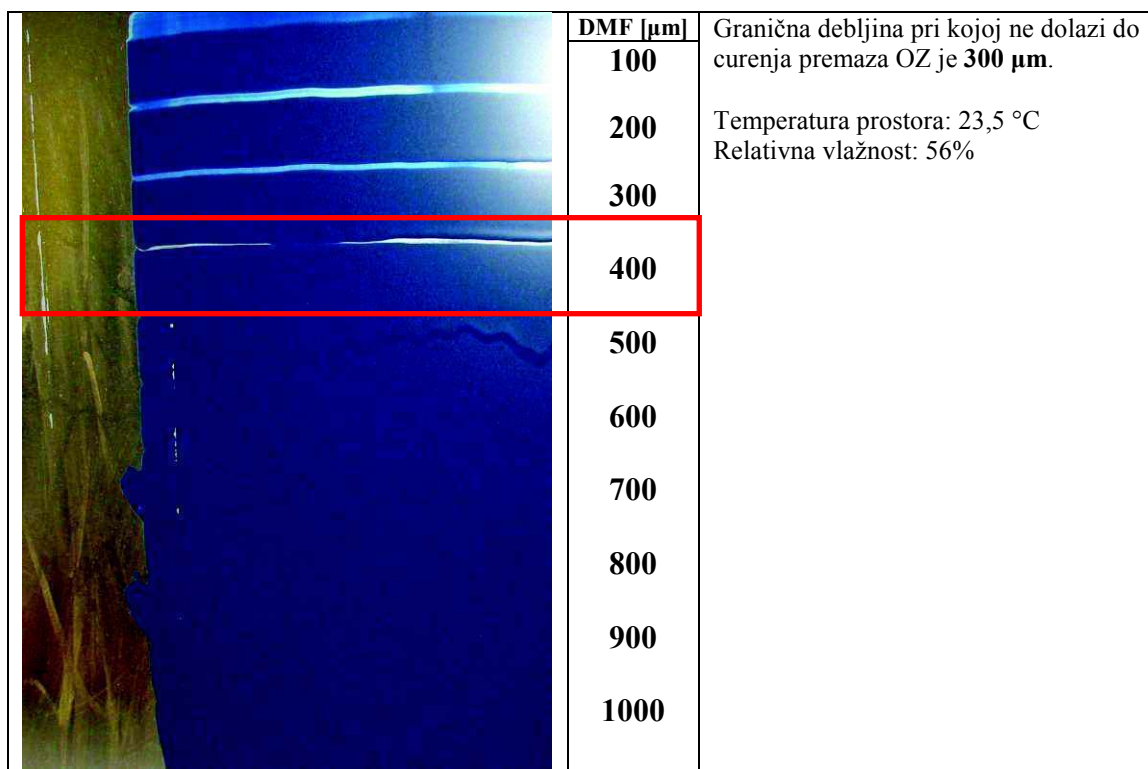
Nanošenje premaza bezračnim prskanjem je prikazano slikom 97. Uz sliku su dani radni uvjeti i parametri prskanja.



Slika 97. Bezračno nanošenje premaza OZ

Za periodičko praćenje tvrdoće pri temperaturama sušenja 5, 23 i 35 $^{\circ}\text{C}$, premaz je na 3 staklene pločice nanijet kubnim aplikatorom BA30 u debljini mokrog filma od 150 μm . Za određivanje saga, pripremljena boja je nanijeta na pločicu od dekapiranog lima.

Utvrđena je granična debljina od **400 μm** , pri kojoj je došlo do curenja premaza OZ s površine. Prikaz rezultata ispitivanja je dan slikom 98.



Slika 98. Određivanje saga premaza OZ

7.3. Utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma

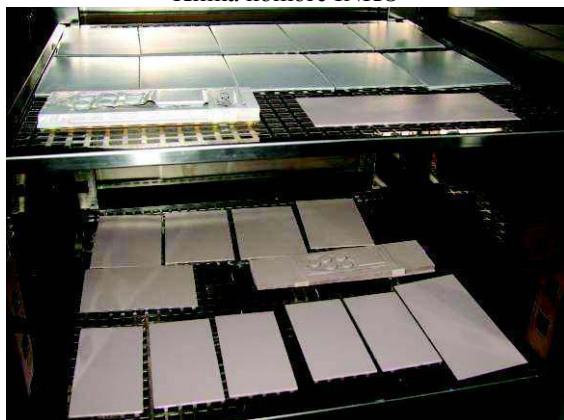
Istraživanja utjecaja promjene temperature sušenja na svojstva filma provedena su na temeljnim premazima V1T, V2T, OT1, OT2. Premazi su nanoseni na pripremljene pločice pri sobnim uvjetima, a sušeni pri temperaturama 5, 23, 35 °C i konstantnoj RV u klimatskim komorama. Za svaki režim sušenja, mjereno je vrijeme uređajem Drying Recorder i periodički se pratila tvrdoća premaza kako bi se dobio uvid u otvrdnjavanje premaza s vremenom. Za korozijska ispitivanja premazi su nanoseni na ispjeskrene čelične pločice, a za praćenje svojstva otvrdnjavanja na staklene pločice. Slika 99 prikazuje položaj uzoraka u klimatskim komorama.



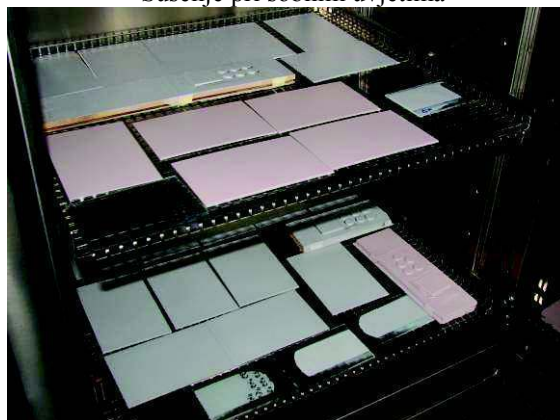
Klima komore INKO



Sušenje pri sobnim uvjetima



Sušenje pri 5 °C (komora lijevo na slici)



Sušenje pri 35 °C (komora desno na slici)

Slika 99. Prikaz kontroliranog sušenja uzoraka

Kod ispitivanja otvrdnjavanja premaza kao utjecajni parametar je uzeta temperatura sušenja. Relativna vlažnost zraka se nije mijenjala kroz čitavo vrijeme sušenja, a ovisila je o temperaturi zraka. Izmjerene vrijednosti relativne vlažnosti ovisno o temperaturi sušenja su dane tablicom 42.

Za temperature 5 i 35 °C, sušenje je provedeno u klimatskim komorama proizvođača INKO u Laboratoriju razvojne grupe za metal tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. u Zagrebu. Za praćenje otvrdnjavanja premaza pri sobnim uvjetima, premazi su stavljeni u temperiranu prostoriju.

Tablica 42. Klimatski uvjeti sušenja premaza

	Temperatura	Relativna vlažnost
Klimatska komora	5 °C	60%
Klimatska komora	35 °C	31%
Sobni uvjeti	23 °C	55%

7.3.1. Mjerenje tvrdoće po Konigu

Praćenje otvrdnjavanja premaza se provodilo periodički svakih 24 sata od nanošenja mjerenjem tvrdoće premaza njihalom po *Königu* sukladno normi HRN EN ISO 1522. Vrijeme u danima nakon kojega nisu više izmjerene promjene u tvrdoći premaza, ocjenjeno je kao završetak sušenja. Premaz je za ispitivanje tvrdoće nanesen na staklenu pločicu dimenzija 100x75. Tvrdoća je izražena u sekundama. Slika 100 prikazuje mjerenje tvrdoće u Laboratoriju za fizikalna ispitivanja premaza tvrtke Chromos boje i lakovi u Zagrebu.



Uzorak postavljen na napravu za ispitivanje tvrdoće

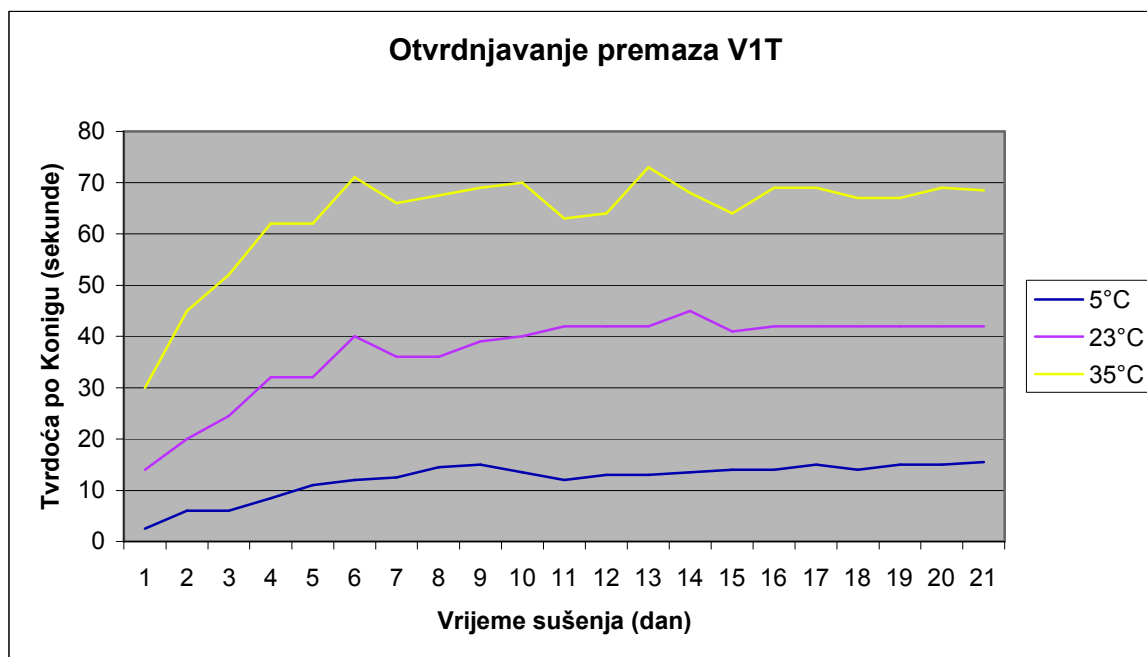


Mjerenje tvrdoće

Slika 100. Mjerenje tvrdoće premaza po Konigu

7.3.1.1. Otvrdnjavanje premaza V1T

Premaz V1T je vodorazrjedivi temeljni epoksidni premaz nanesen u debljini suhog filma od 100 µm. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza V1T kroz 21 dan sušenja su prikazani na slici 101.

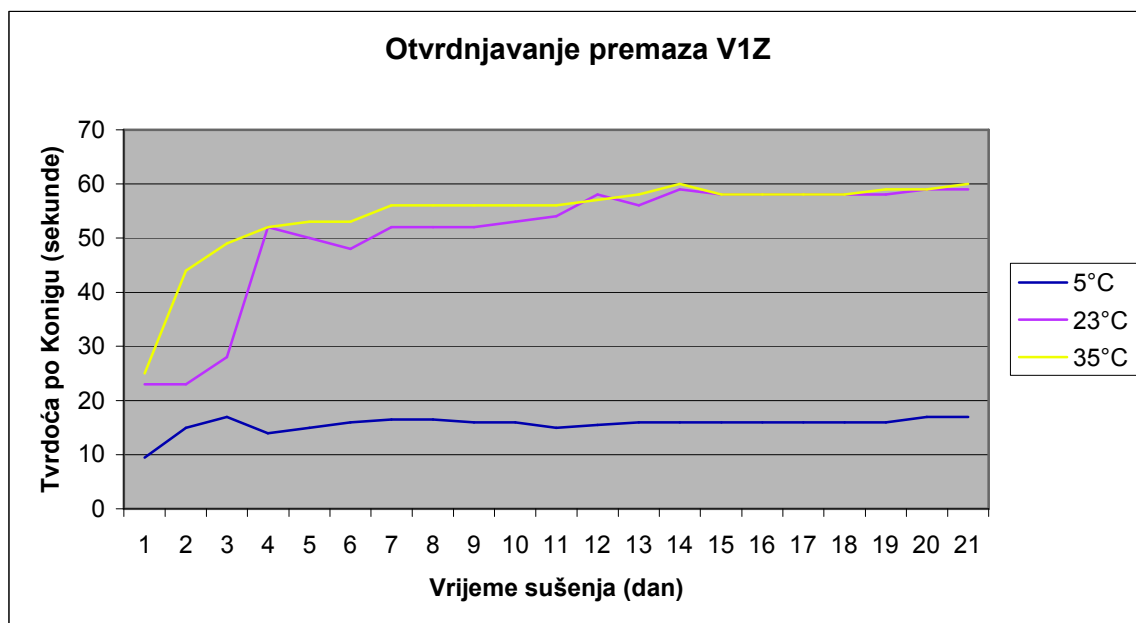


Slika 101. Otvrđnjavanje premaza V1T

Iz prikaza rezultata ispitivanja je vidljivo da premaz V1T nakon 7 dana sušenja za sve tri temperature 5, 23, 35 °C dostiže tvrdoću koja se zadržava do završetka sušenja od 21 dan. Premaz V1T sušen pri 5 °C tek nakon 7 dana dostiže vrijednost početne tvrdoće, *14 s po Konigu*, istog premaza sušenog pri 23 °C. Iz tog je razloga od velike važnosti nakon početnog nanošenja pri sobnim uvjetima zadržati te uvjete još 24 sata, a onda konstrukciju izložiti niskim vanjskim temperaturama. Ovaj slijed sušenja se ne mijenja u odnosu na današnju tehnologiju izrade konstrukcija iz sekcijskih. Redovito od nanošenja do prve kontrole debljine suhog filma premaza prolazi 20 do 24 sata, a zaštita se odvija u kontroliranim uvjetima u halama.

7.3.1.2. Otvrđnjavanje premaza V1Z

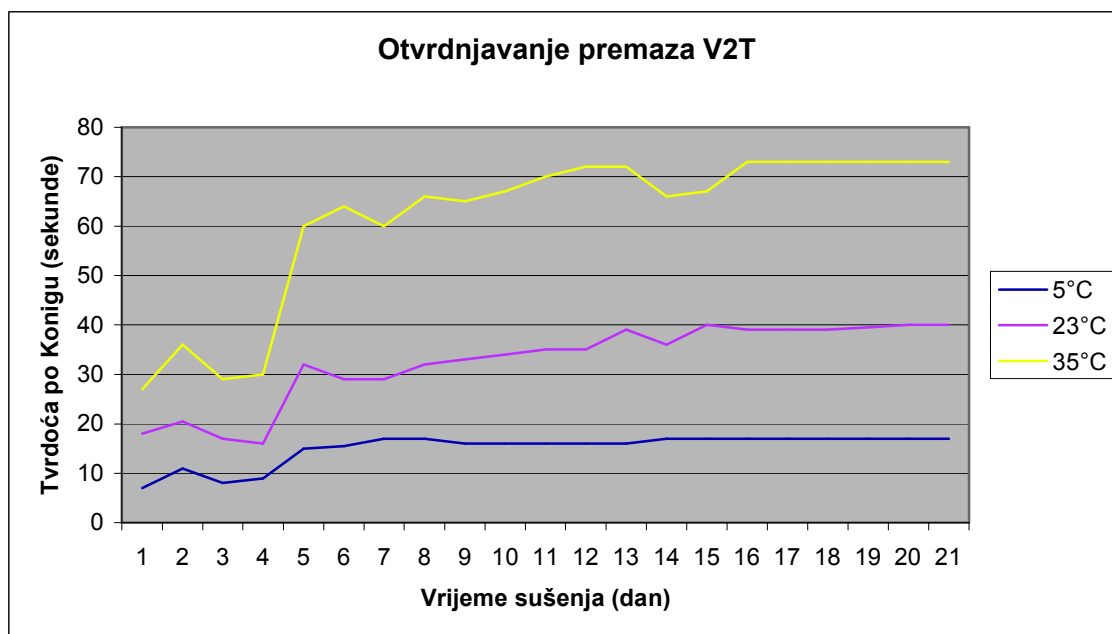
Premaz V1Z je vodorazrjedivi završni akrilni premaz nanesen na staklenu pločicu kubnim aplikatorom u debljini suhog filma od 70 µm. Rezultati ispitivanja tvrdoće premaza V1T kroz 21 dan sušenja dani su slikom 102. Iz dijagrama je vidljivo da niska temperatura sušenja ima negativni utjecaj na otvrđnjavanje akrilnog vodorazrjedivog premaza V1Z. Kod sušenja pri sobnim uvjetima, već nakon četvrtog dana vrijednosti izmjerene tvrdoće su jednake kao kod premaza sušenog pri 35 °C.



Slika 102. Otvrdnjavanje premaza V1Z

7.3.1.3. Otvrdnjavanje premaza V2T

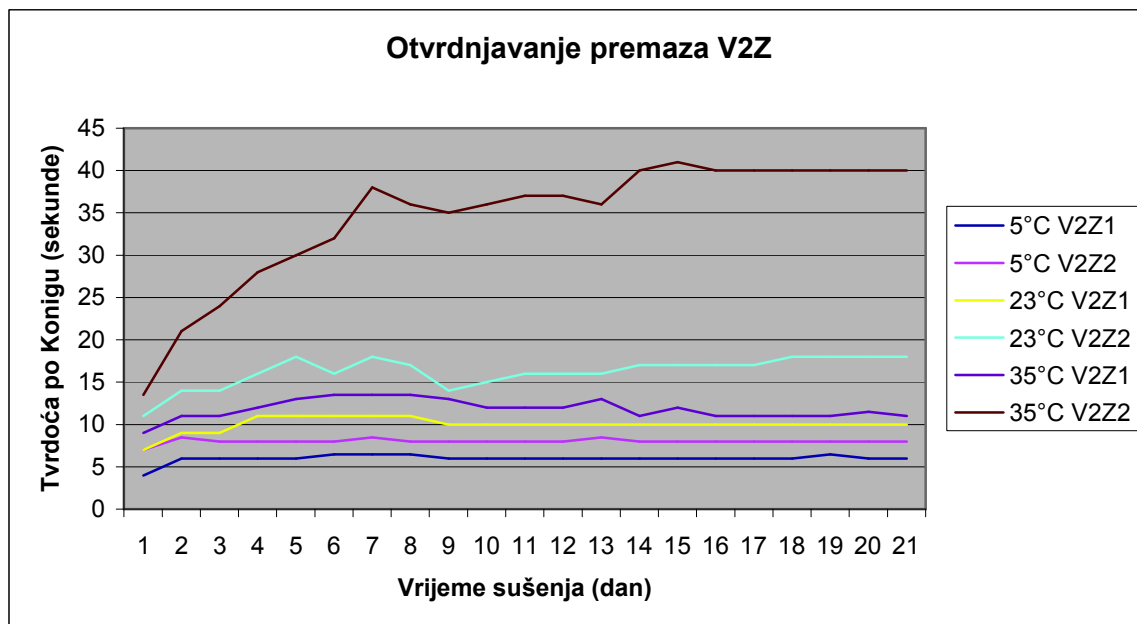
Premaz V2T je vodorazrjediivi temeljni epoksidni premaz nanesen u debljini suhog filma 100 μm . Rezultati mjerenja tvrdoće dani su slikom 103. Krivulje otvrdnjavanja za sve tri temperature sušenja 5, 23 i 35 °C prikazuju jednake gradijente porasta tvrdoće. Konačna tvrdoća premaza kod sušenja pri 5 °C je relativno niska i iznosi 17 sekundi po Konigu, što odgovara tvrdoći premaza sušenog pri 23 °C nakon 24 sata.



Slika 103. Otvrdnjavanje premaza V2T

7.3.1.4. Otvrđnjavanje premaza V2Z

Premazi V2Z su vodorazrjediivi završni premazi na bazi akrila (V2Z1) i poliuretana (V2Z2) naneseni u debljini suhog filma od 70 μm . Rezultati mjerenja tvrdoće prikazani su slikom 104.

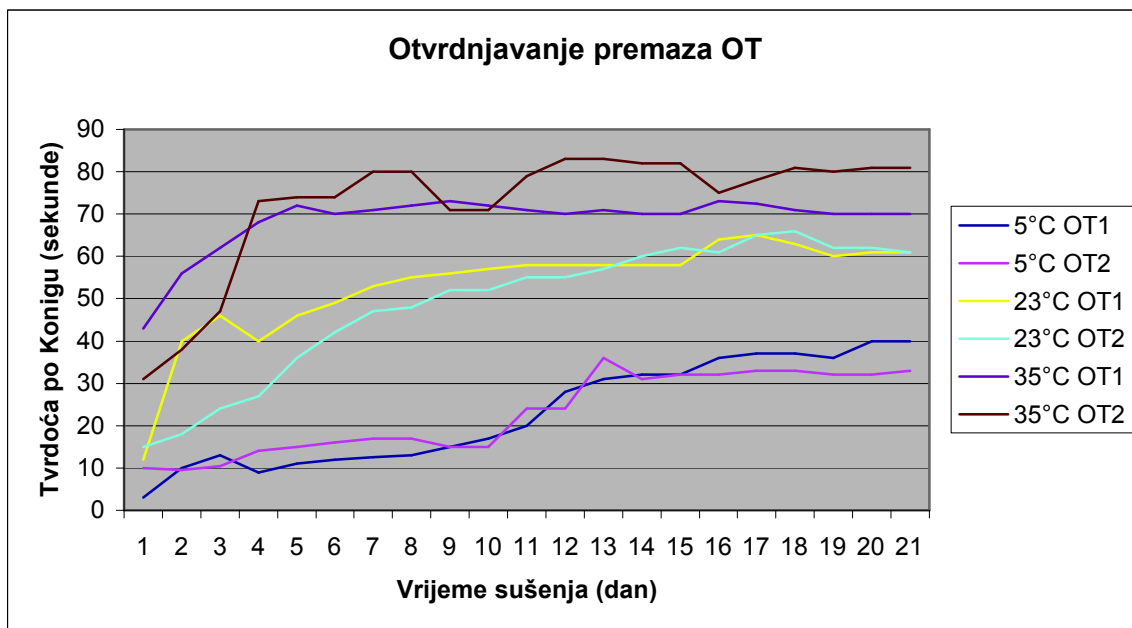


Slika 104. Otvrdnjavanje premaza V2Z

Iz usporednog grafičkog prikaza je vidljivo da poliuretanski vodorazrjediivi premaz ima veću tvrdoću od akrilnog kroz sve dane otvrđnjavanja. Najveću razliku u tvrdoći, premazi pokazuju kod sušenja pri temperaturi od 35 °C. Konačna tvrdoća poliuretanskog premaza V2Z2 sušenog pri 35 °C iznosi 40 sekundi po Konigu, dok je za akrilni premaz izmjerena tvrdoća od 11 sekundi.

7.3.1.5. Otvrdnjavanje premaza OT

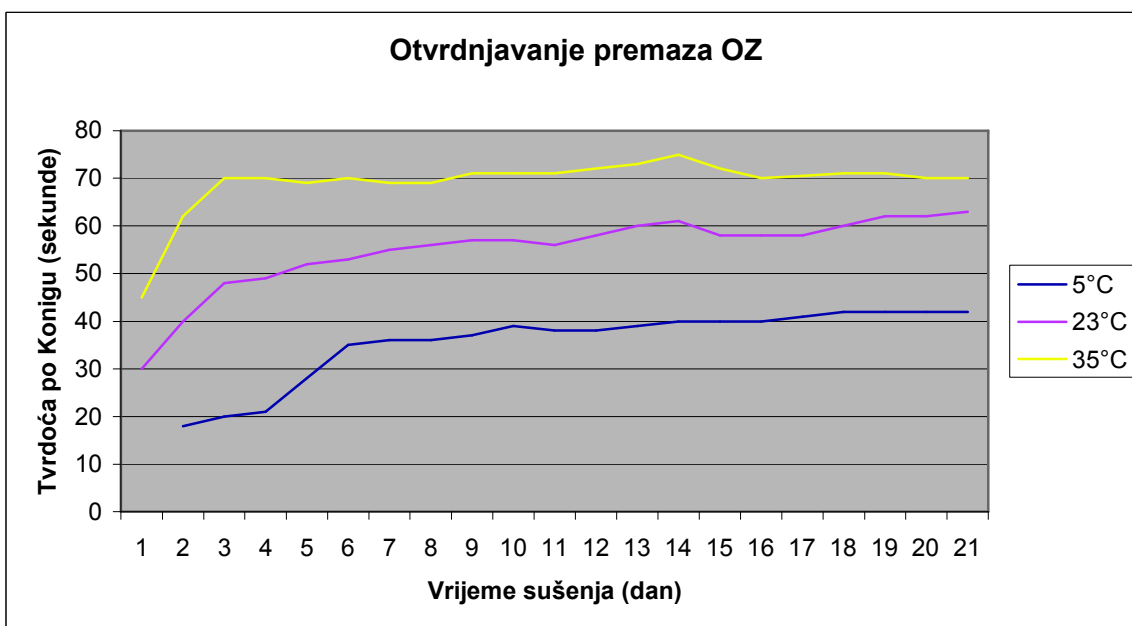
Ovisno o temperaturi sušenja, epoksidni premaz na bazi otapala nanesen je u dvije varijante, sa standardnim i niskotemperaturnim otvrđnjivačem. Prema izmjerenim podacima tvrdoće prikazanim slikom 105 vidljivo je da niskotemperaturni otvrđnjivač osigurava veću početnu tvrdoću. Kod temperature sušenja 5 °C premaz OT postiže krajnju tvrdoću nakon 14 dana sušenja. Premaz OT najbrže otvrđnjava pri temperaturi sušenja od 35 °C.



Slika 105. Otvrdnjavanje premaza OT

7.3.1.6. Otvrdnjavanje premaza OZ

Rezultati mjerenja tvrdoće završnog akrilnog premaza na bazi otapala OZ su dani slikom 106. Iz rezultata mjerenja je vidljivo da premaz OZ, u odnosu na ispitane vodorazrjedive akrilne premaze, dostiže relativno visoke vrijednosti tvrdoće za nisku temperaturu sušenja od 5 °C. Kod temperature sušenja od 35 °C, već nakon 3 dana premaz OZ dostiže konačnu vrijednost tvrdoće.



Slika 106. Otvrdnjavanje premaza OZ

7.4. Određivanje stupnja sušenja premaza instrumentom „drying recorder“

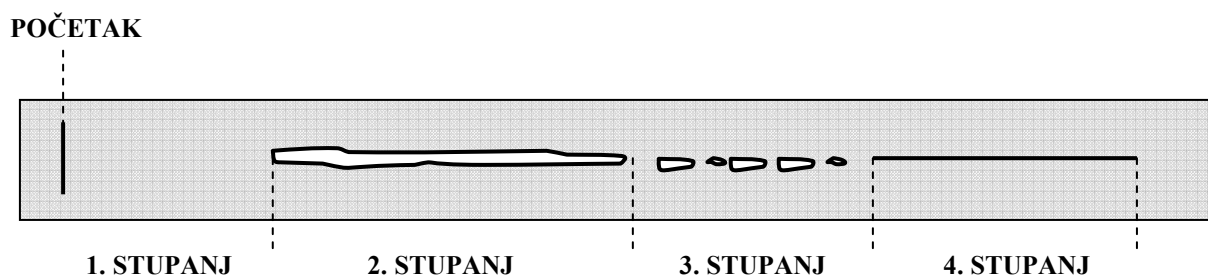
Instrument Drying Recorder mjeri stupanj/vrijeme sušenja premaza sušivih na zraku. Premaz se kubnim aplikatorom nanese na staklenu pločicu definirane veličine 305 x 25 mm. Premazana pločica se zatim postavlja na uređaj, a na mokri premaz se prislanja igla. Pokretanjem uređaja, počinje povlačenje igle po premazu, a kako se premaz suši trag igle postaje sve manji. Po završetku ispitivanja, promatra se trag igle i određuje stupanj sušenja. Uređaj mjeri 4 stupnja sušenja (slika 107):

Stupanj 1: otvoreni film (premaz je još mokar i razlijeva se)

Stupanj 2: površinsko sušenje

Stupanj 3: dubinsko sušenje

Stupanj 4: nastajanje tvrdog filma



Slika 107. Shematski prikaz mjerenja sušenja u 4 stupnja

Određivanje stupnja sušenja je provedeno pri 3 različite temperature 5, 23 i 35 °C na temeljnim epoksidnim premazima u trajanju od 24 sata. Premazi su na staklenu pločicu nanoseni kubnim aplikatorom oznake BA45, za debljine mokrog filma 225 µm. Za temperaturu sušenja od 5 °C, premaz na bazi otapala je pripremljen s niskotemperaturnim otvrdnjivačem, dok je za temperature 23 i 35 °C korišten standardni otvrdnjivač. Pripremu i položaj premazanih pločica na uređaju prikazuje slika 108. Izmjereni uvjeti kod nanošenja su iznosili 23±2 °C i RV 55±5%. Nakon nanošenja, uređaj je postavljen u klimatsku komoru.



Nanošenje boje na staklenu pločicu (za ispitivanje se koristi srednja pločica)



Povlačenje aplikatora



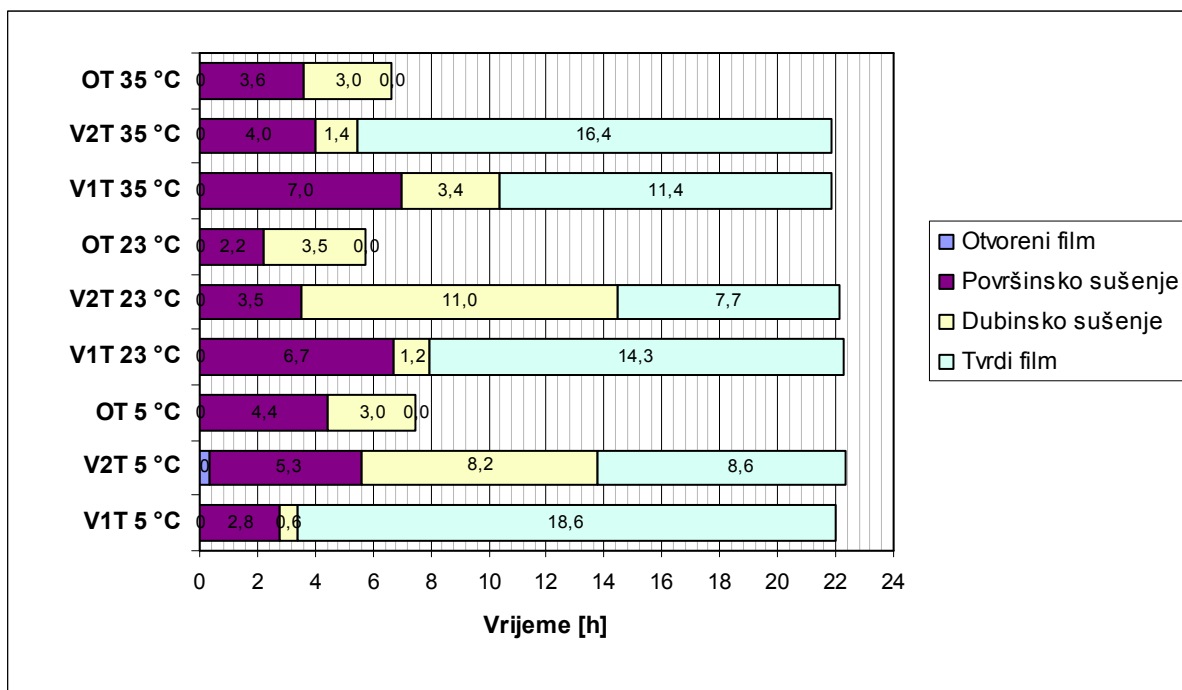
Postavljanje pločice na instrument „Drying Recorder“

Slika 108. Određivanje stupnja sušenja uređajem „Drying Recorder“

Provođenje ispitivanja i određivanje stupnja sušenja je provedeno sukladno internoj metodi Chromos CM 172. Rezultati ispitivanja stupnja sušenja su dani tablicom 43 te grafički slikom 109.

Tablica 43. Rezultati sušenja temeljnih premaza

Uzorak		Otvoreni film [h]	Površinsko sušenje [h]	Dubinsko sušenje [h]	Tvrđi film [h]	Suh na prašinu [h]	Potpuno suh [h]
V1T	5 °C	0	2,8	0,6	18,6	3,4	22,0
V2T		0	5,3	8,2	8,6	13,8	22,3
OT		0	4,4	3,0	0,0	7,4	7,4
V1T	23 °C	0	6,7	1,2	14,3	7,9	22,2
V2T		0	3,5	11,0	7,7	14,5	22,2
OT		0	2,2	3,5	0,0	5,8	5,8
V1T	35 °C	0	7,0	3,4	11,4	10,4	21,8
V2T		0	4,0	1,4	16,4	5,4	21,8
OT		0	3,6	3,0	0,0	6,6	6,6



Slika 109. Rezultati mjerenja stupnja sušenja premaza

Rezultati ukazuju da kod temperature sušenja od 5 °C, vodorazrjeđivi premaz V1T brže površinski i dubinski suši u odnosu na premaz na bazi otapala, ali u konačnici otvrdnjavanje premaza je sporije. Pri temperaturama sušenja 23 i 35 °C premaz na bazi otapala ima kraće vrijeme sušenja kroz sva 4 stupnja.

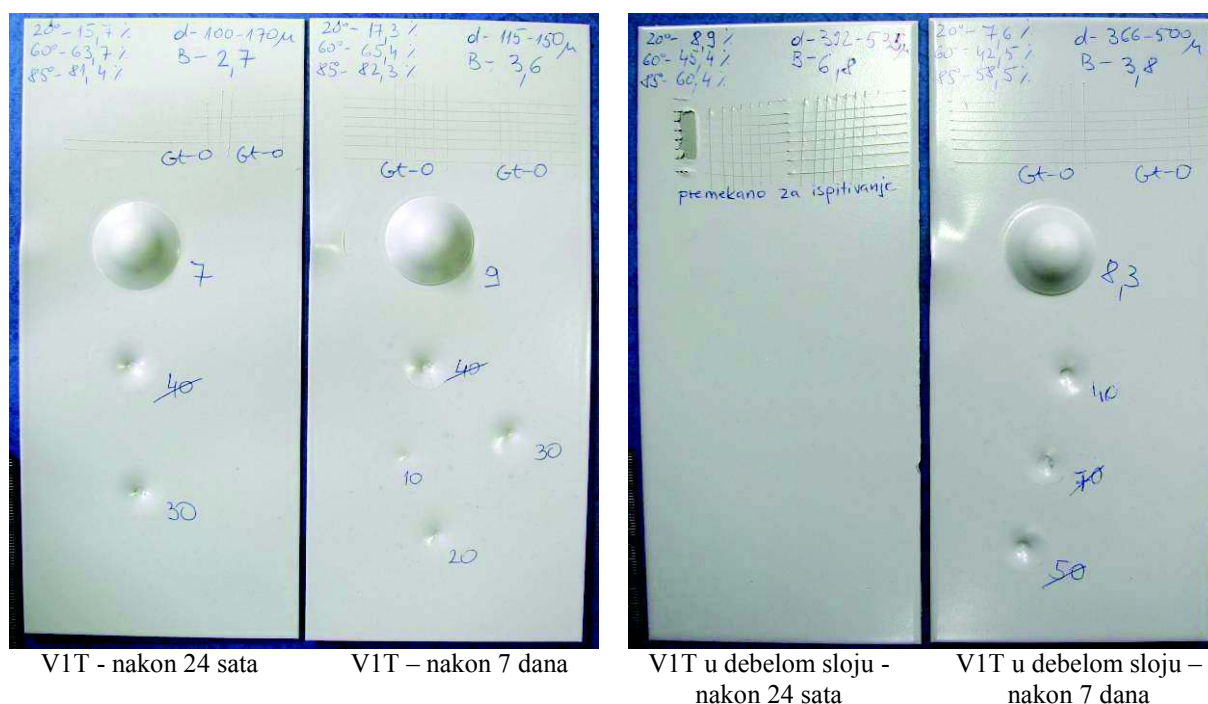
Iz usporedne analize rezultata ispitivanja je vidljivo kako, u odnosu na vodorazrjeđive premaze, epoksidni premaz na bazi otapala za sve tri temperature sušenja 5, 23 i 35 °C po završetku dubinskog sušenja stvara i tvrdi film. Kod vodorazrjeđivih premaza, nakon dubinskog sušenja tvrdi film još uvijek nije u potpunosti ostvaren, već je do potpuno suhog filma potrebno oko 22 sata.

7.5. Određivanje fizikalnih svojstva premaza

U cilju što boljeg proučavanja svojstava otvrdnjavanja premaza, nakon 24 sata i 7 dana od nanošenja provedeno je ispitivanje fizikalnih svojstva tvrdoće, elastičnosti, prionjivosti i otpornosti na udar. Provedeno je i mjerenje debljine te određivanje sjaja premaza. Premaz je nanesen bezračnim prskanjem na pločice od dekapiranog lima dimenzija 150 x 75 mm. Sušenje je provedeno pri sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$.

7.5.1. Temeljni vodorazrjeđivi premaz V1T

Za ispitivanje fizikalnih svojstva, temeljni premaz V1T je nanesen u nominalnoj debljini te u debelom sloju. Na slici 110 su prikazani rezultati ispitivanja premaza nakon 24 sata i 7 dana sušenja. Prionjivost je određivana na 2 mjesta na pločici.



Slika 110. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja

Kod kontrole fizikalnih svojstva premaza u debelom sloju nakon 24 sata, nije bilo moguće odrediti elastičnost, prionjivost i otpornost na udar jer je premaz bio premekan. Premaz u debelom sloju je nanesen prema minimalnoj debljini suhog filma od 300 μm.

Izmjerene vrijednosti fizikalnih svojstava temeljnog vodorazrjeđivog premaza V1T su dane u tablici 44.

Tablica 44. Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjedivog temeljnog premaza V1T

Vrijeme nakon nanošenja	Debljina suhog filma [μm]	Sjaj [%]		Tvrdoća po Buchholzu [mm]	Elastičnost [mm]	Prionjivost (0-5)	Udar [m]
24 sata	115-150	20°	17,3	3,6	9	Gt - 0	30
		60°	65,4				
		85°	82,3				
24 sata	392-535	20°	8,9	6,8	-	-	-
		60°	45,4				
		85°	60,4				
7 dana	100-170	20°	15,7	2,7	7	Gt - 0	30
		60°	63,7				
		85°	81,4				
7 dana	366-500	20°	8,9	3,8	8,3	Gt - 0	40
		60°	45,4				
		85°	60,4				
Tamna polja u tablici se odnose na premaz nanesen u debelom sloju.							

Iz rezultata je vidljivo da premaz V1T nanosen u minimalnoj zahtijevanoj debljini suhog sloja od 100 μm, pokazuje podjednaka fizikalna svojstva nakon 24 sata od nanošenja i nakon 7 dana. Prionjivost premaza je prema normi HRN EN ISO 2409 ocjenjena kao 0.

Kod nanošenja premaza u debelom sloju produžuje se vrijeme sušenja, pa je nakon 24 sata premaz još uvijek previše mekan za ispitivanja. Tek nakon 7 dana sušenja pri sobnim uvjetima, svojstva premaza nanesenog u debelom sloju su podjednaka svojstvima premaza u nominalnoj debljini. U realnim uvjetima, to bi značilo rano oštećivanje premaza nanesenog u debelom sloju kod rukovanja konstrukcijom.

7.5.2. Temeljni vodorazrjedivi premaz V2T

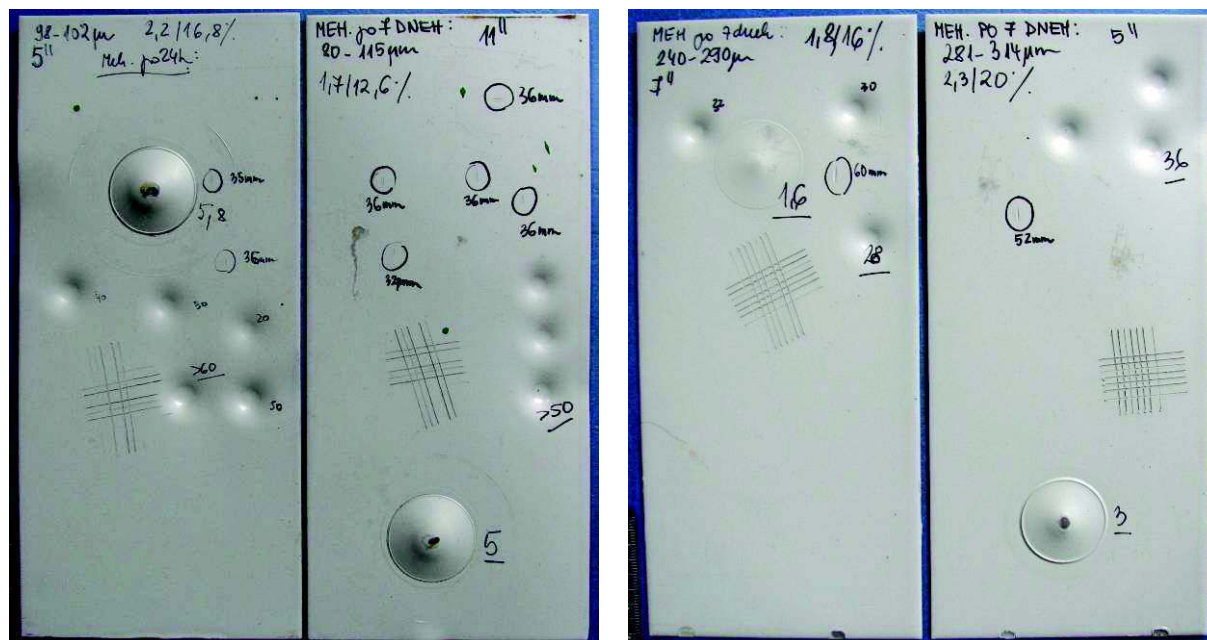
Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstva premaza V2T nakon 24 sata i 7 dana sušenja pri sobnim uvjetima dani su u tablici 45. Izgled uzoraka nakon provedenih ispitivanja dan je slikom 111.

Tablica 45. Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjeđivog temeljnog premaza V2T

Vrijeme nakon nanošenja	Debljina suhog filma [μm]	Sjaj [%]		Tvrdoća po Buchholzu [mm]	Elastičnost [mm]	Prionjivost (0-5)	Udar [m]
24 sata	98-102	20°	2,2	3,5	5,8	Gt 0	60
		60°	16,8				
		85°					
24 sata	240-290	20°	1,8	-	-	-	-
		60°	16				
		85°					
7 dana	80-115	20°	1,7	3,6	5	Gt 0	50
		60°	12,6				
		85°					
7 dana	281-314	20°	2,3	5,2	3	Gt 0	36
		60°	20				
		85°					

Tamna polja u tablici se odnose na premaz nanosen u debelom sloju.

Tamna polia u tablici se odnose na premaz nanesen u debelom sloju.



V2T - nakon 24 sata

V2T – nakon 7 dana

V2T u debelom sloju -
nakon 24 sata

V2T u debelom sloju –
nakon 7 dana

Slika 111. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja

7.5.3. Temeljni premaz na bazi otapala OT

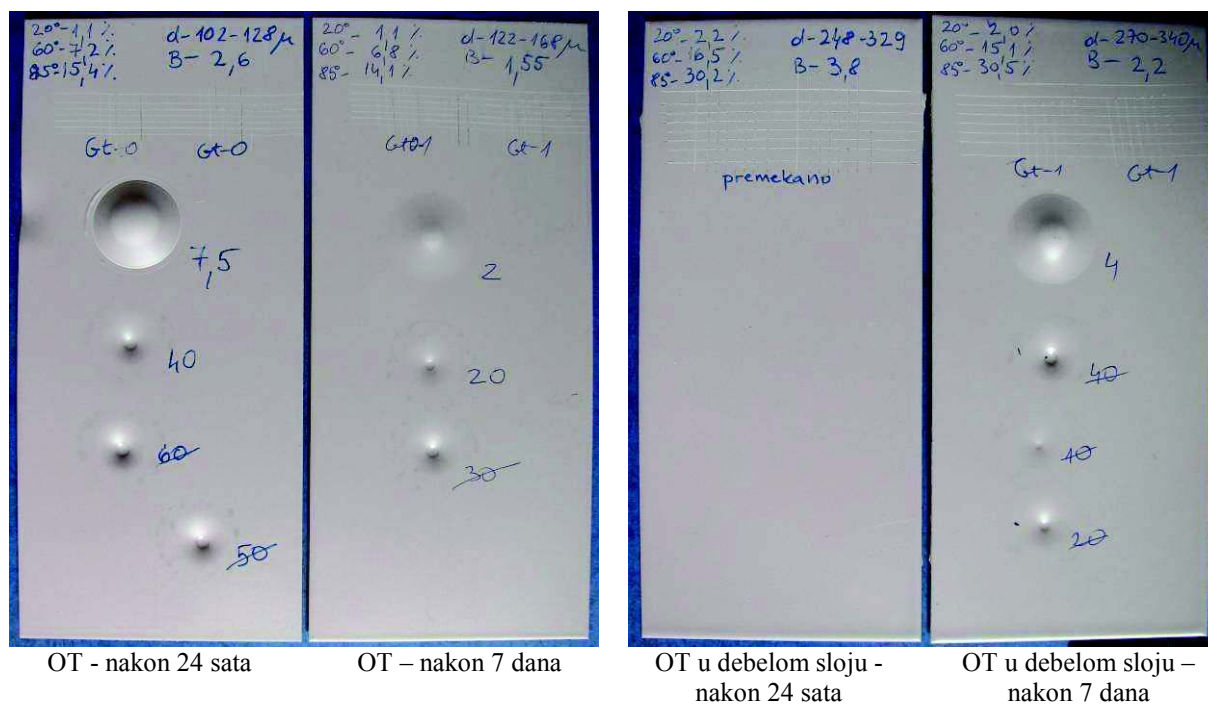
U tablici 46 su prikazani rezultati ispitivanja fizikalnih svojstva temeljenog premaza na bazi otapala OT.

Tablica 46. Fizikalna svojstva epoksi vodorazrjeđivog temeljnog premaza OT

Vrijeme nakon nanošenja	Debljina suhog filma [μm]	Sjaj [%]		Tvrdoća po Buchholzu [mm]	Elastičnost [mm]	Prionjivost (0-5)	Udar [m]
24 sata	102-128	20°	1,1	2,6	7,5	Gt-0	40
		60°	7,2				
		85°	5,4				
24 sata	248-329	20°	2,2	3,8	-	-	-
		60°	6,5				
		85°	30,2				
7 dana	122-168	20°	1,1	1,55	2	Gt 0-1	20
		60°	6,8				
		85°	14,1				
7 dana	270-340	20°	2	2,2	4	Gt-1	
		60°	15,1				
		85°	30,5				

Tamna polja u tablici se odnose na premaz nanosen u debelom sloju.

Prikaz uzoraka OT nakon ispitivanja dan je slikom 112.



Slika 112. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaza 24 sata i 7 dana nakon nanošenja

Epoksi temeljni premaz na bazi otapala oznake OT nanesen u nominalnoj debljini pokazuje pad elastičnosti te smanjenu otpornost na udar nakon 7 dana sušenja na sobnim uvjetima. Tvrdća po Buchholzu za OT nakon 24 sata iznosi 2,6, dok nakon 7 dana iznosi 1,55. To ukazuje da je premaz s vremenom otvrdnuo, ali i izgubio svoju elastičnost.

Kod nanošenja u debelom sloju, premaz je nakon 24 sata još uvijek bio previše mekan za ispitivanja. Nakon 7 dana, premaz je dovoljno otvrdnuo za ispitivanja, ali u odnosu na premazanu pločicu u nominalnoj debljini pokazuje lošija svojstva prionjivosti, tvrdoće i otpornosti na udar.

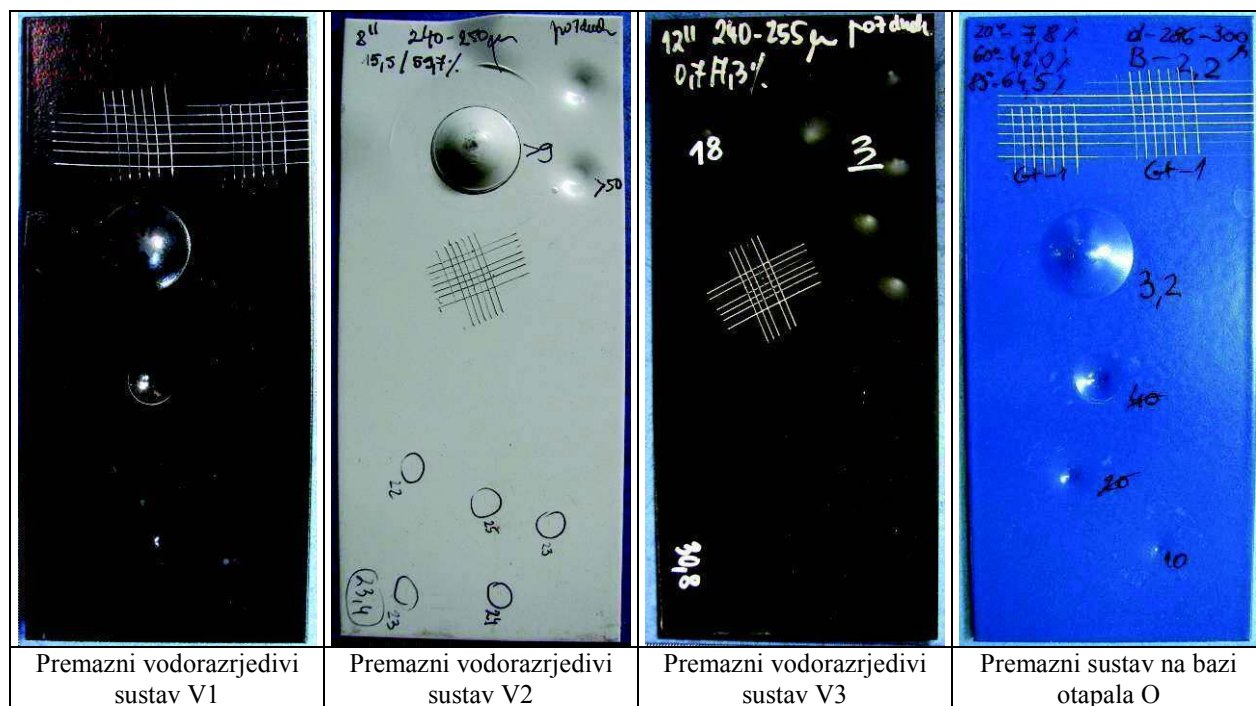
7.5.4. Fizikalna svojstva sustava premaza

Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstva sustava premaza prikazani su u tablici 47. Vodorazrjedivi sustav premaza V1 ima veću debljinu u odnosu na druge ispitane sustave. Najbolja fizikalna svojstva nakon 7 dana sušenja na sobnim uvjetima (23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$) pokazuje vodorazrjedivi sustav premaza V2.

Tablica 47. Fizikalna svojstva premaznih sustava 7 dana nakon nanošenja

Sustav premaza	Debljina suhog filma [μm]	Sjaj [%]		Tvrdoća po Buchholzu [mm]	Elastičnost [mm]	Prionjivost (0-5)	Udar [m]
V1	370-420	20°	7,2	3,75	9	Gt 0	20
		60°	39,8				
		85°	50,8				
V2	240-250	20°	5,5	2,34	9	Gt 0	50
		60°	59,7				
		85°					
V3	240-255	20°	0,7	3,08	3	Gt 0	18
		60°	7,3				
		85°					
O	286-300	20°	7,8	2,2	3,2	Gt 1	10
		60°	42				
		85°	64,5				

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 47 je vidljivo da sustav premaza na bazi otapala ima veću tvrdoću u odnosu na vodorazrjedive premaze. Vodorazrjedivi premazi imaju veću elastičnost i otpornost na udar. Najbolja fizikalna svojstva ima vodorazrjedivi sustav premaza V2. Izgled ispitanih uzoraka je dan slikom 113.



Slika 113. Ispitivanje fizikalnih svojstva premaznih sustava 7 dana nakon nanošenja

7.6. SEM ispitivanja

Homogenost sloja premaza istraživana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM, engl. *Scanning Electronic Microscope*) proizvođača Tescan u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu (slika 114). Pod velikim povećanjima promatrana je homogenost sloja i pojava pora.



Pretražni elektronski mikroskop s EDX analizatorom



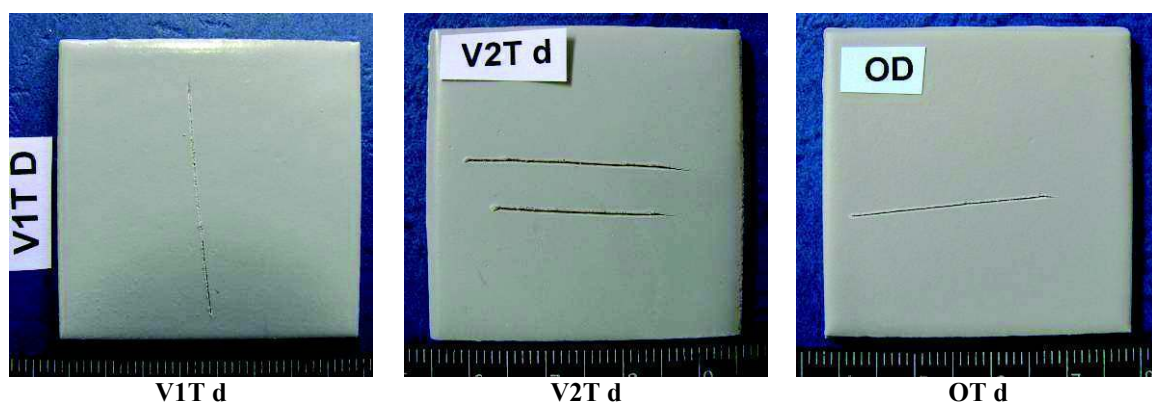
Prikaz uzorka u komori

Slika 114. Pretražni elektronski mikroskop

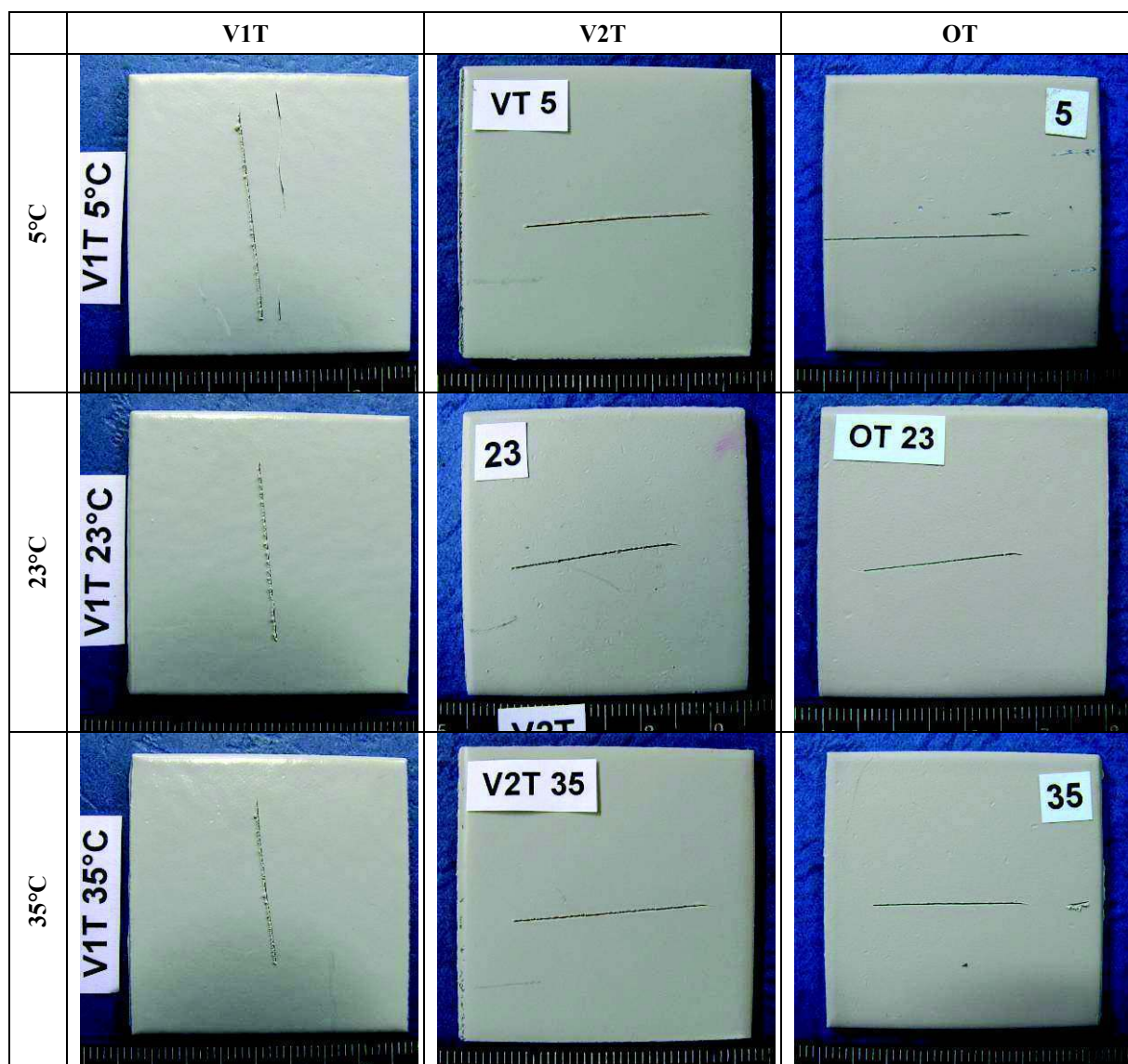
Za SEM ispitivanja premazi su nanесeni na pločice dimenzija 40 x 40 mm i debljine 2,5 mm, pripremljene pjeskarenjem u kvaliteti Sa 2,5 sukladno normi HRN EN ISO 8501:1. Premazi su nanесeni bezračnim prskanjem pri sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$. Za istraživanje utjecaja temperature sušenja na svojstva filma, premazi su nanесeni u nominalnoj debljini i sušeni pri temperaturama 5, 23 i 35 °C. Pretražnim elektronskim mikroskopom istražena su i svojstva debeloslojnih premaza, pri čemu su premazi nanесeni u debelom sloju i sušeni pri sobnim uvjetima. Sušenje premaza je trajalo 21 dan.

Cilj istraživanja površine pretražnim elektronskim mikroskopom bio je dobiti što više saznanja o svojstvima filma (homogenost i poroznost) premaza koji su sušeni na različitim temperaturama. Svojstva su usporedno promatrana na premazima na bazi otapala i vodorazrjeđivim premazima.

Na uzorke je neposredno prije SEM ispitivanja napravljen urez. Za zarezivanje premaza korišten je nož s oštricom pod kutom 45° kako bi bilo moguće pretražiti rezu površinu premaza. Slike 115 i 116 prikazuju uzorke s urezom pripremljene za SEM ispitivanja.

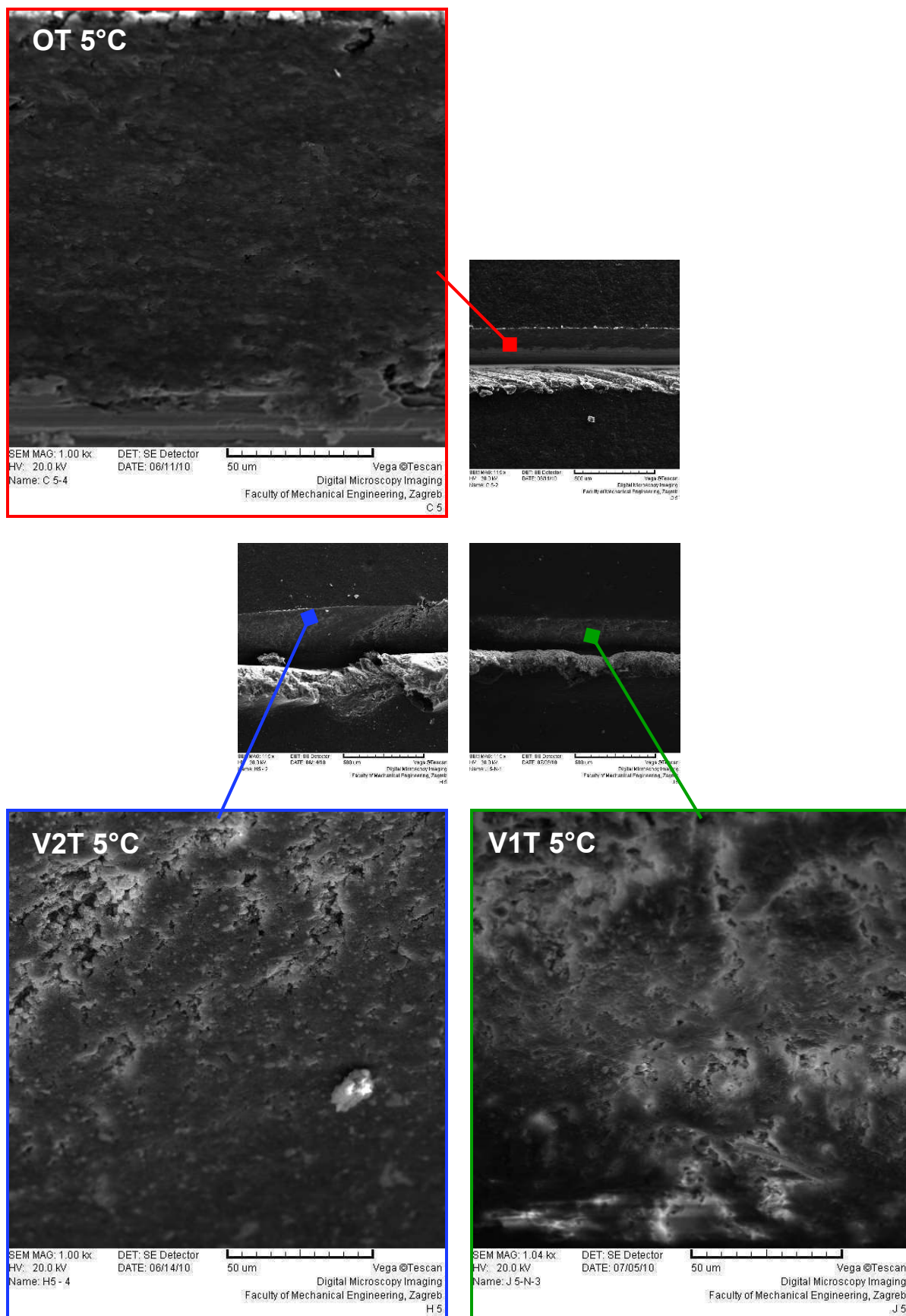


Slika 115. Uzorci s debeloslojnom prevlakom pripremljeni za SEM analizu

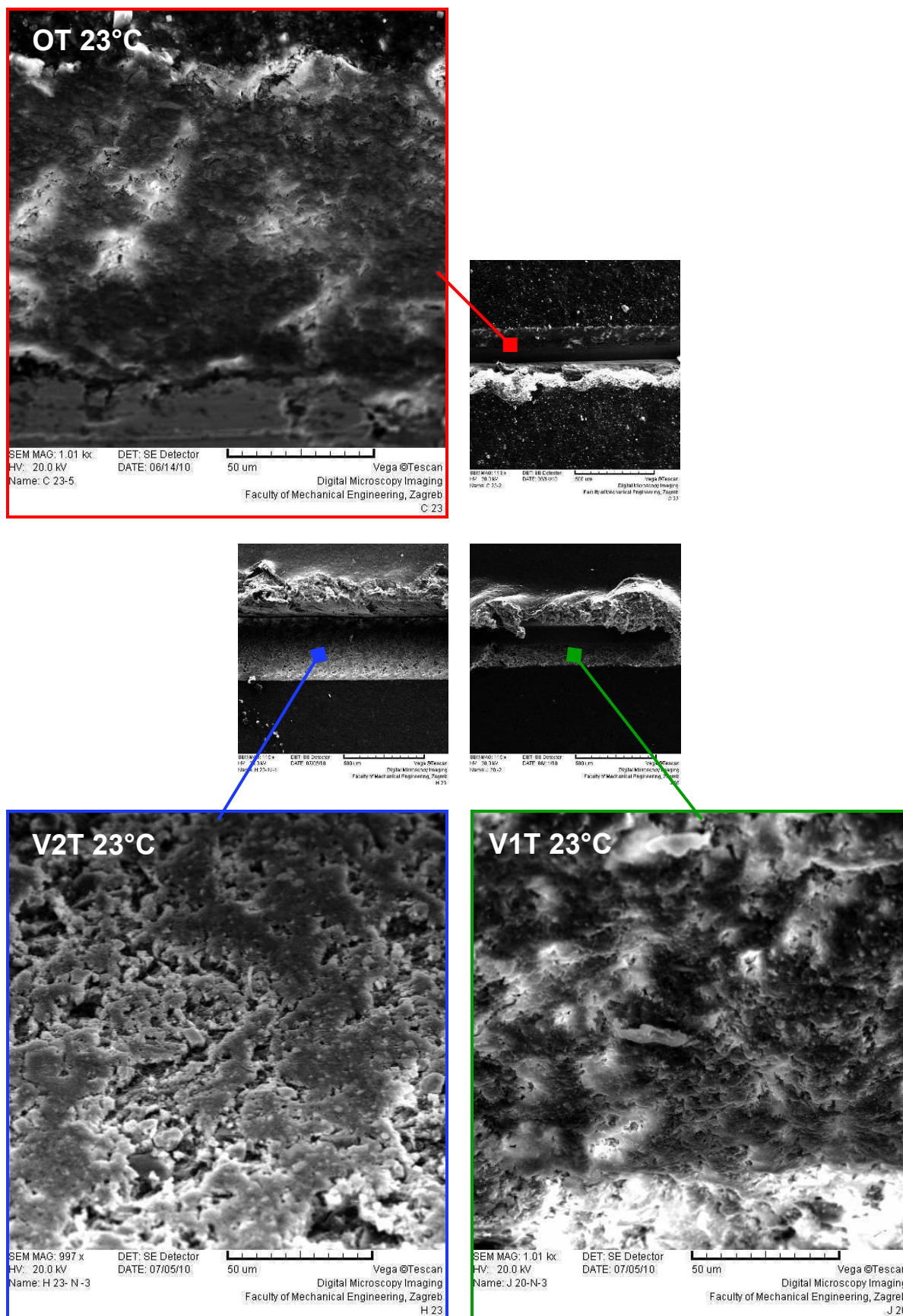


Slika 116. Uzorci pripremljeni za SEM analizu

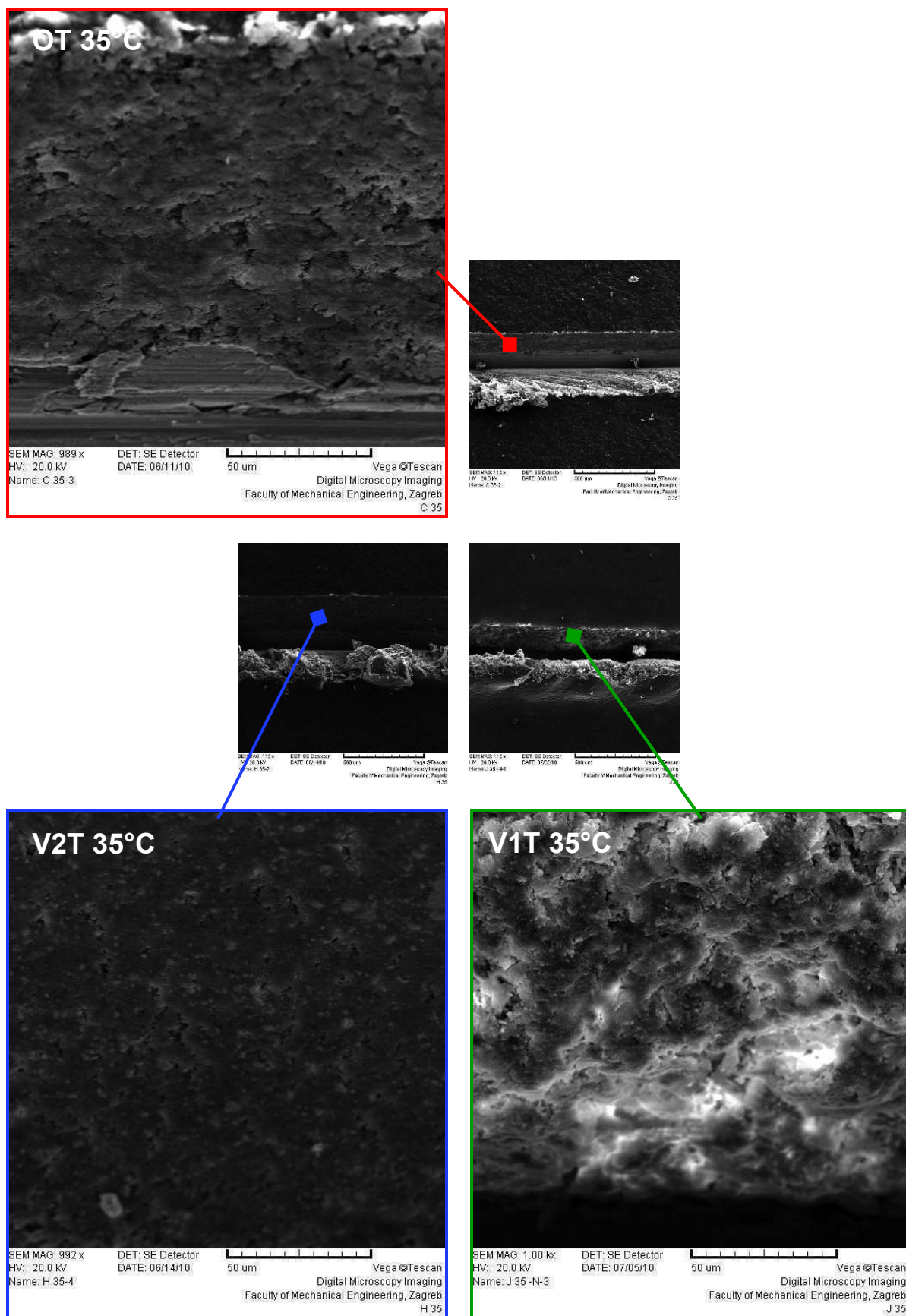
Topografija istraživane površine pojedinog temeljnog premaza na pretražnom elektronskom mikroskopu prikazana je slikama 117-119.



Slika 117. SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 5 °C



Slika 118. SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 23 °C



Slika 119. SEM prikaz temeljnih premaza sušenih pri 35 °C

U tablici 48 su dane izmjerene debljine premaza istraženih pretražnim elektronskim mikroskopom.

Tablica 48. Izmjerene debljine premaza

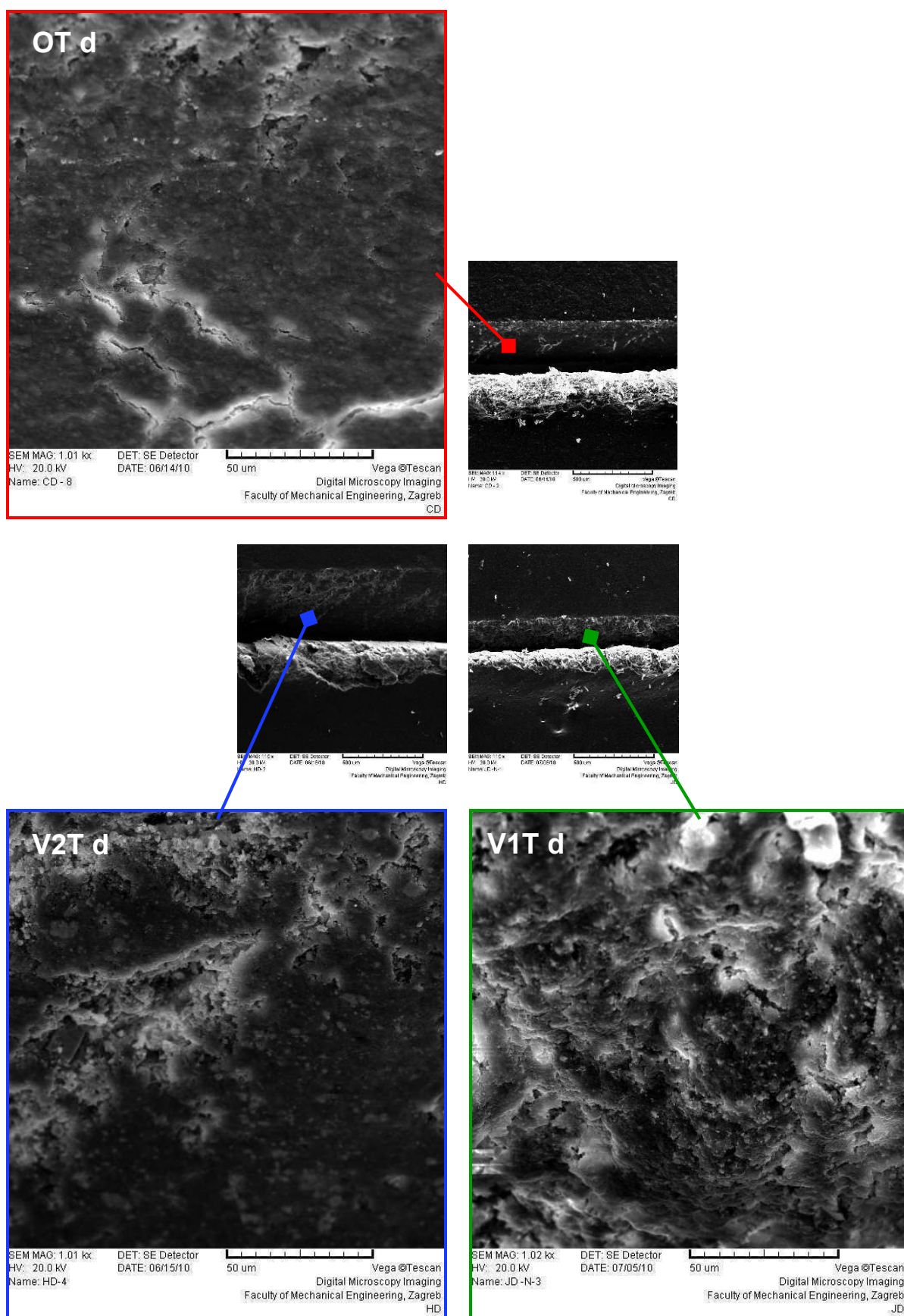
	DSF [μm]	5 °C	DSF [μm]	23 °C	DSF [μm]	35 °C	DSF [μm]
OT d	241	OT	135	OT	112	OT	130
V2T d	368	V2T	242	V2T	108	V2T	197
V1T d	222	V1T	156	V1T	144	V1T	153

Kod premaza na bazi otapala vidljiva je veća kompaktnost filma koja se očituje po jednoličnosti rezne površine. Izgled „čiste“ rezne površine tj. površine oštih ravnina se može dovesti u direktnu vezu s tvrdoćom premaza koja je kod premaza na bazi otapala puno veća u odnosu na vodorazrjedive premaze. S druge strane, vodorazrjedivi premazi pokazuju veću elastičnost i otpornost na udar. To se na SEM snimkama vidi kao neravnomjerna rezna površina.

Najveće razlike u SEM analizi vidljive su kod uzoraka sušenih pri temperaturi od 23 °C. Premaz na bazi otapala OT 23 °C ima bolju homogenost po poprečnom presjeku u odnosu na promatrane vodorazrjedive premaze. Vodorazrjedivi temeljni premazi V1T i V2T pokazuju međusobno slična svojstva homogenosti premaza po površini presjeka.

Ako se promatra homogenost sloja kod sušenja pri temperaturi 35 °C, najbolju homogenost ima vodorazrjedivi temeljni premaz V2T. Rezna površina ima izgled glatke površine, a kanali pora su najmanje prisutni.

Topografija temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju dana je slikom 120.



Slika 120. SEM prikaz temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju

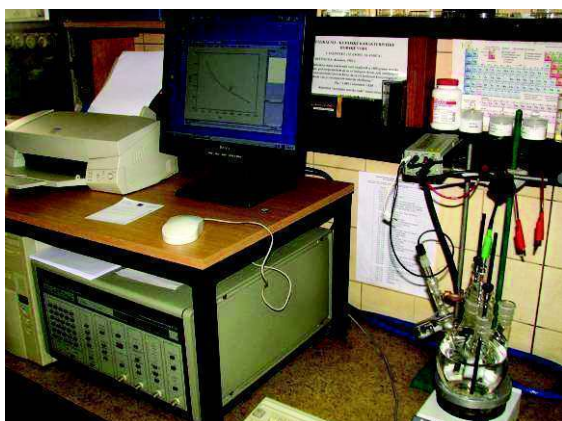
Iz snimaka pretražnim elektronskom mikroskopom premaza u debelom sloju, može se zaključiti da premaz na bazi otapala OT d ima najbolja svojstva homogenosti sloja, ali kao i kod premaza nanesenog u nominalnoj debljini on ima i najveću tvrdoću. U donjem dijelu filma premaza OT d su vidljivi kanali pora koji ukazuju na brže sušenje površinskog sloja, a samim time i kasniji izlazak otapala iz premaza.

Ispitani premaz V2T d ima dosta ujednačenu promatranu površinu presjeka, kao i premaz na bazi otapala OT d, ali s nešto volumenski većim porama. Vodorazrjedivi premaz V1T d ima namreškani izgled rezne površine, što ukazuje na neravnomjerno sušenje filma.

7.7. Elektrokemijska DC ispitivanja

Elektrokemijska korozijska DC ispitivanja provedena su sukladno normi DIN 50918 na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E (slika 121) uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB Zagreb. Određeni su parametri opće korozije: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoća korozijske struje (j_{kor}) i polarizacijski otpor (R_p). Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Uzorci su za ispitivanje na dimenziju Ø 16 mm pripremljeni probijanjem iz ploča koje su prethodno pjeskarene na kvalitetu Sa 2,5. Nakon odmašćivanja površine, prema planu premazivanja na uzorke je nanesen zaštitni premaz. Premazi su sušeni 21 dan, zatim temperirani 24 sata i potom elektrokemijski ispitivani. Elektrokemijsko ispitivanje je ponovljeno nakon 250 i 500 sati izlaganja uzoraka 3,5%-tnoj otopini NaCl. Ispitivanja su provedena na temeljnim premazima u nominalnoj debljini, na premazima nanesenim u debelom sloju te sustavima premaza.



Oprema za DC ispitivanja



Prikaz radne elektrode/ispitnog uzorka u nosaču uronjene u 3,5% NaCl



Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E



Uzorci uronjeni u 3,5% NaCl

Slika 121. Elektrokemijska DC korozijska ispitivanja

Korozijski potencijal E_{kor} je određen mjerenjem promjene potencijala u vremenu od 1000 s. Konačna izmjerena vrijednost je uzeta kao korozijski potencijal. Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga E_{ok} , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren, tj. na radnoj elektrodi se ne odvija elektrokemijska reakcija.

Primjenom vanjskog izvora, radna elektroda se polarizira na potencijal ± 250 mV u odnosu na korozijski potencijal te se mjeri struja odziva. Mjerenjima se dobiva Tafelov dijagram koji prikazuje ovisnost struje u logaritamskom mjerilu o primijenjenom potencijalu. Ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne (+ 250 mV u odnosu na E_{kor}) i katodne (- 250 mV u odnosu na E_{kor}) krivulje polarizacije i korozijskog potencijala E_{kor} dobije se logaritam gustoće korozijske struje j_{kor} . Polarizacijski otpor materijala R_p je određen iz Tafelovog dijagrama za područje polarizacije ± 20 mV u odnosu na korozijski potencijal.

Iz određenih parametara opće korozije E_{kor} , j_{kor} i R_p , kvantificirana su zaštitna svojstva pojedinog promatranog premaza [9, 85]. Nakon 500 sati izlaganja slanoj otopini, premaz kod kojega se navedeni parametri nisu mijenjali ocijenjen je kao postojan. Izmjereni parametri opće korozije nezaštićenog uzorka dani su tablicom 49.

Tablica 49. Rezultati DC ispitivanja za nezaštićeni uzorak

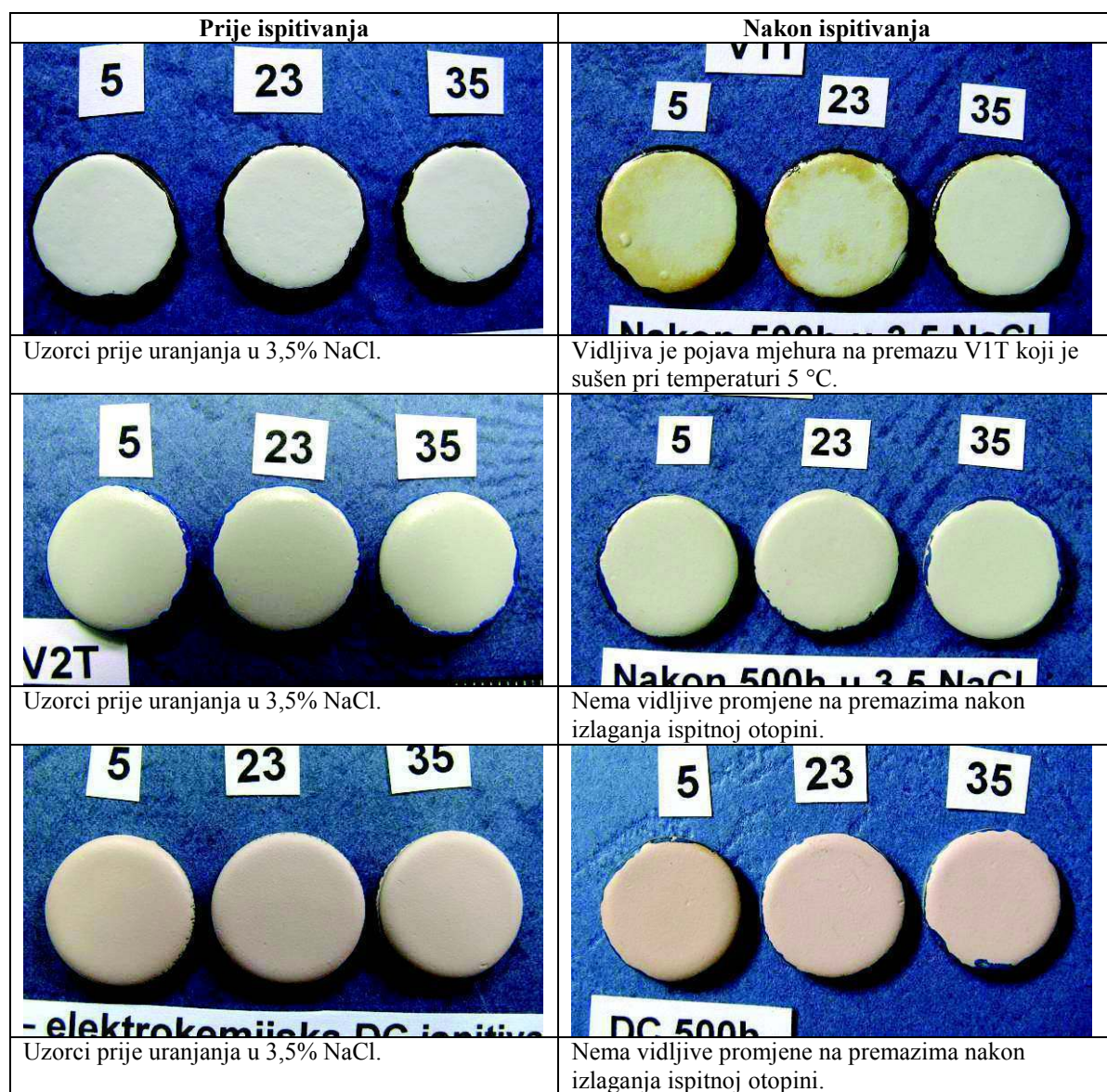
T_s [°C]	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [k Ω cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm ²]	DSF [μ m]
-	0	- 657	0,8987	0,0379	1,616	13560	-

Izmjerene vrijednosti DC ispitivanja jesu [9, 85]:

T_s	temperatura sušenja
t	vrijeme izlaganja 3,5% otopini NaCl
E_{kor}	korozijski potencijal određen prema referentnoj kalomel zasićenoj elektrodi (ZKE, engl. <i>Saturated Calomel Electrode</i>) poznatog potencijala od + 0,242 V
R_p	polarizacijski otpor
b_a i b_c	nagib anodnog i katodnog Tafelovog pravca
j_{kor}	gustoća korozijske struje
DSF	debljina suhog filma premaza

7.7.1. DC ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini

Za istraživanje utjecaja temperature sušenja na zaštitna svojstva filma, temeljni premazi naneseni su u nominalnoj debljini suhog filma od ~150 μ m i sušeni pri temperaturama 5, 23 i 35 °C. Rubovi uzoraka su zaštićeni završnim premazom kako bi se otklonio utjecaj pojave i širenja korozije ispod premaza. Slika 122 prikazuje uzorke prije i nakon 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl.



Slika 122. Prikaz uzoraka za DC ispitivanja

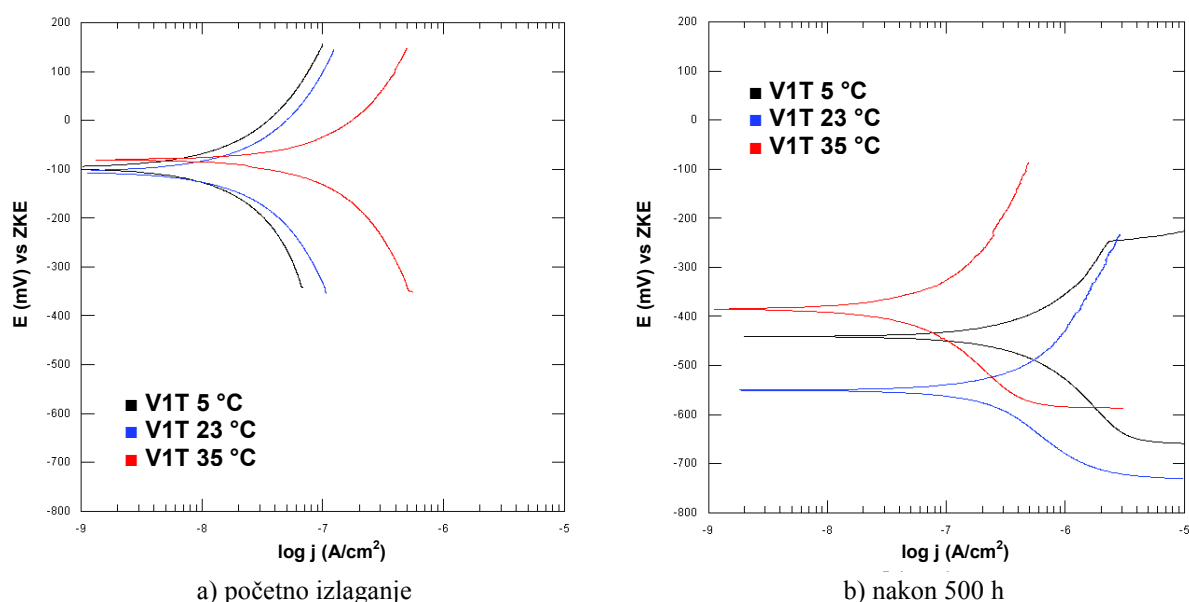
7.7.1.1. Premaz V1T

Rezultati DC ispitivanja temeljnog vodorazrjedivog premaza V1T nakon početnog i 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl, prikazani su u tablici 50. Rezultati ispitivanja ukazuju kako najbolju korozijsku postojanost ima premaz koji je bio sušen pri 35 °C, kod kojeg je s vremenom uočen pad gustoće korozijske struje. Kod premaza sušenih pri temperaturama 5 i 23 °C gustoća korozijske struje raste, što je pokazatelj gubitka zaštitnih svojstva premaza [9, 85]. Također, na gubitak njihovih zaštitnih svojstva ukazuje i smanjenje polarizacijskog otpora, kao mjere otpornosti premaza na djelovanje elektrolita. Početna vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} je za sve premaze približno jednaka.

Tablica 50. Rezultati DC ispitivanja za premaz V1T

T_s [°C]	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [k Ω cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm ²]	DSF [μ m]
5	0	-90	2973	1,624	41,30	226	158
	500	-415	90,81	0,3901	0,3934	928,6	
23	0	-100	2180	3,965	54,04	739,6	155
	500	-475	117,9	1,982	7,718	5195	
35	0	-95	495,4	2,81	7,914	1838	168
	500	-357	645,8	0,8517	0,6564	258,6	

Iz grafičkog prikaza na slici 123, nakon 500 h izlaganja ispitnoj otopini, vidljiv je pomak Tafelovih krivulja polarizacije prema potencijalu nezaštićenog čelika ($E_{kor} = -657$ mV), što ukazuje na smanjenje zaštitnih svojstva premaza [9, 85]. Kod premaza sušenih na 5 i 23 °C vidljiv je i pomak gustoće korozijske struje prema većim vrijednostima. Najlošija svojstva pokazuje premaz V1T 23 °C.

**Slika 123.** DC ispitivanja premaza V1T u 3,5%-tnoj otopini NaCl

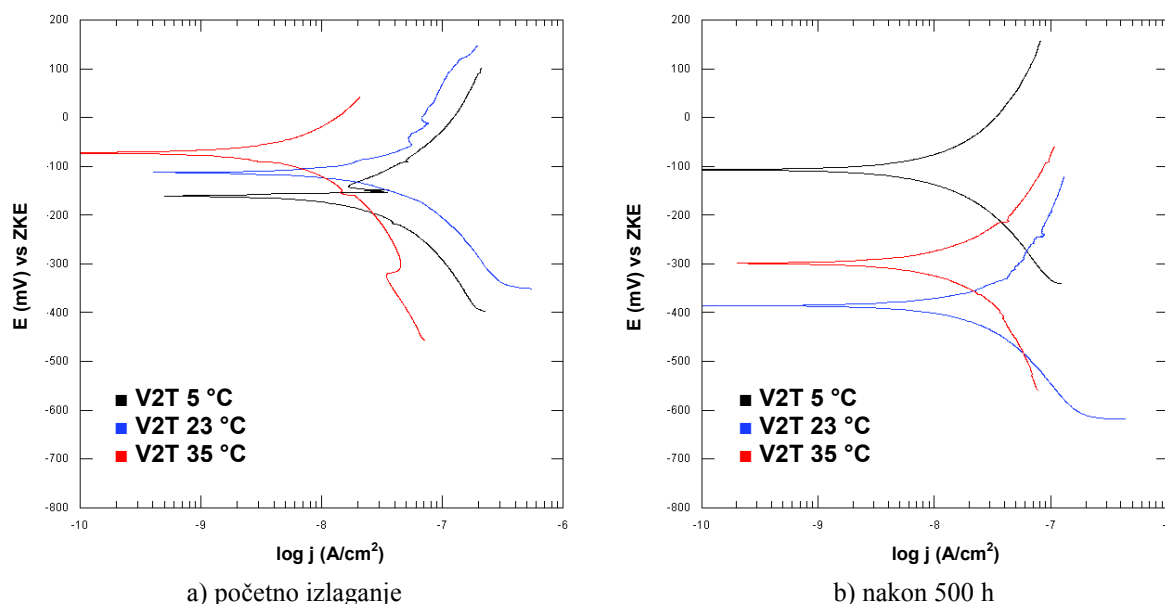
7.7.1.2. Premaz V2T

Iz rezultata snimanja polarizacijskih krivulja (tablica 51), uzorak V2T sušen pri 5 °C je zadržao ista svojstva zaštite nakon 500 sati izlaganja ispitnoj otopini, dok su uzorci sušeni pri 23 i 35 °C pokazali lošija svojstva. Porast gustoće korozijske struje ukazuje na slabljenje zaštitnih svojstva premaza [9, 85] sušenih pri 23 i 35 °C. Uzorak V2T sušen pri 5 °C ima i najveću debljinu suhog filma.

Tablica 51. Rezultati DC ispitivanja za premaz V2T

T_s [°C]	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [k Ω cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm ²]	DSF [μ m]
5	0	-141	712	0,6166	0,5998	93,76	267
	500	-91	3151	0,757	0,5438	43,72	
23	0	-121	1033	0,334	0,271	27,46	155
	500	-404	1538	20,03	1,622	378,6	
35	0	-199	5355	12,53	1,681	124,5	210
	500	-303	2523	1,360	27,79	211,8	

Dijagrami polarizacijskih krivulja (slika 124) uzorka V2T pokazuju kako najveću stabilnost kod 500 sati izlaganja otopini NaCl ima premaz koji je bio sušen pri 5 °C. Naime, polarizacijska krivulja premaza V2T 5 °C prije i nakon izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl je sličnog oblika i položaja. Premaz V2T koji je bio sušen pri 23 °C pokazuje najmanju otpornost.

**Slika 124.** DC ispitivanja premaza V2T u 3,5%-tnoj otopini NaCl

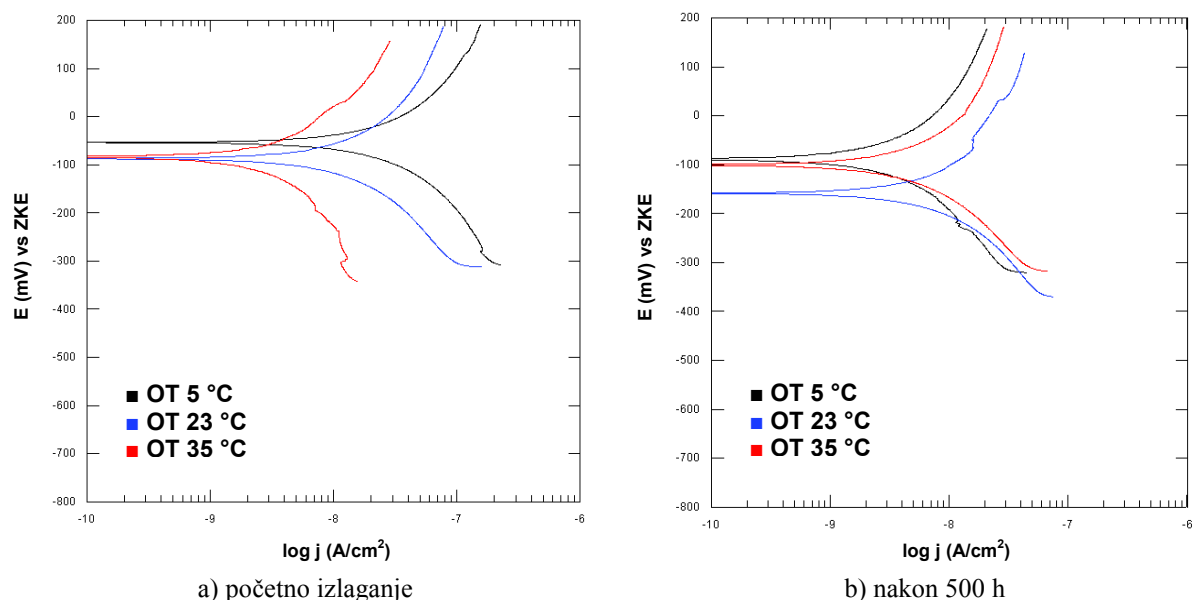
7.7.1.3. Premaz OT

Za sve temperature sušenja 5, 23 i 35 °C, premaz na bazi otapala OT pokazuje jednaka svojstva zaštite (tablica 52). Gustoća korozijske struje nakon 500 sati izlaganja ispitnoj otopini iznosi oko 20 nA/cm². Najmanju promjenu na djelovanje NaCl pokazuje premaz koji je sušen na 35 °C. Za temperaturu sušenja 5 °C, korišten je niskotemperaturni otvrdnjivač.

Tablica 52. Rezultati DC ispitivanja za premaz OT

T_s [°C]	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [k Ω cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm ²]	DSF [μ m]
5	0	-61	1507	1,735	1,218	205,1	178
	500	-139	11670	1,488	0,7643	19,18	
23	0	-60	2945	1,332	0,7057	64,35	160
	500	-114	5053	0,936	0,4292	22,67	
35	0	23	9955	0,6177	47,56	22,08	185
	500	-70	7610	1,603	0,5317	23,71	

Iz polarizacijskih krivulja na slici 125 je vidljivo kako temeljni premaz na bazi otapala OT pokazuje izvrsnu stabilnost kod dugotrajnog izlaganja uzorka 3,5%-tnoj otopini NaCl, uz neznatni utjecaj temperature sušenja na zaštitna svojstva premaza. Polarizacijske krivulje premaza OT prije i nakon izlaganja ispitnoj otopini su približno jednakog oblika.

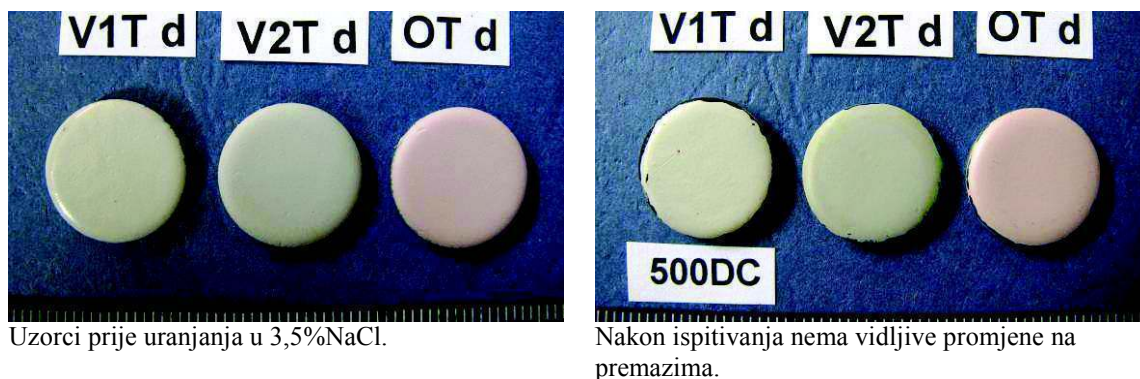
**Slika 125.** DC ispitivanja premaza OT u 3,5%-tnoj otopini NaCl

7.7.2. DC ispitivanja premaza u debelom sloju

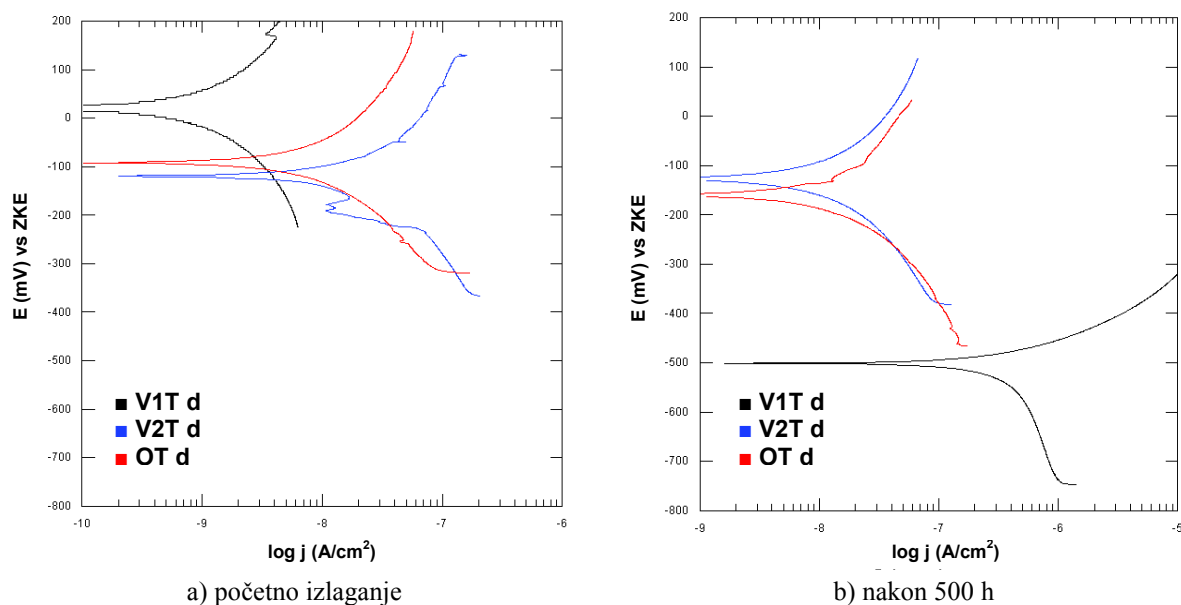
Rezultati polarizacijskih elektrokemijskih ispitivanja temeljnih premaza u debelom sloju dani su tablicom 53. Kod početnog izlaganja ispitnoj otopini sva 3 uzorka imaju slične vrijednosti gustoće korozijske struje. Nakon 500 satnog izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl, najmanje povećanje gustoće korozijske struje te najveću vrijednost polarizacijskog otpora pokazuje uzorak V2T d. Slika 126 prikazuje izgled uzoraka prije i nakon 500 sati ispitivanja.

Tablica 53. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja temeljnih premaza u debelom sloju

Uzorak	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [$k\Omega cm^2$]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm^2]	DSF [μm]
V1T d	0	22	39970	11,6	4,132	34,85	246
	500	-493	72,47	0,1259	1,722	632,1	
V2T d	0	-121	2011	0,3336	0,2712	27,46	340
	500	-148	3477	1,358	0,9319	69,47	
OT d	0	-80	4324	0,5452	0,3705	21,69	322
	500	-298	2876	23,67	0,9375	138,4	

**Slika 126.** Prikaz uzoraka za DC ispitivanja

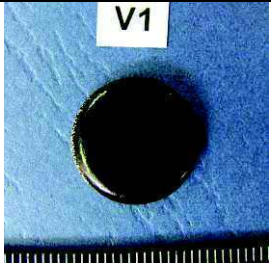
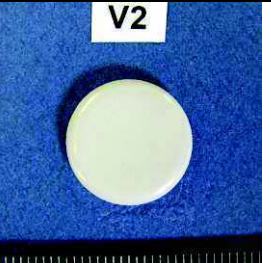
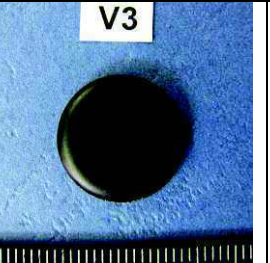
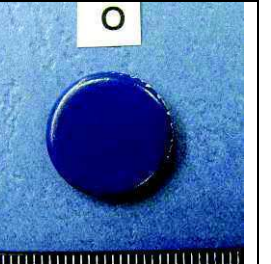
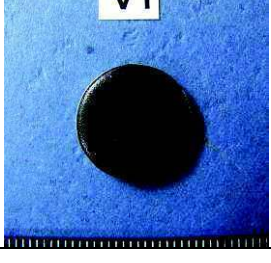

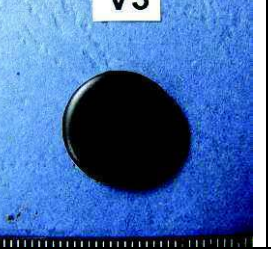
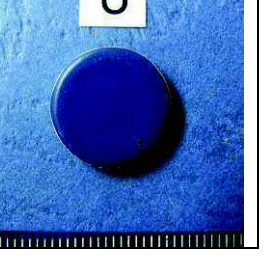
Usporedni dijagrami polarizacijskih krivulja premaza u debelom sloju na slici 127 pokazuju kako vodorazrjedivi premaz V1T d ima najlošija svojstva zaštite kod dužeg izlaganja ispitnoj otopini. Anodni dio polarizacijske krivulje uzorka V1T d ima jednak oblik kao i nezaštićeni uzorak, što ukazuje na oštećenje premaza. Premazi V2T d i OT d pokazuju tek manje povećanje gustoće korozijske struje, pri čemu vodorazrjedivi premaz V2T d pokazuje najbolja zaštitna svojstva.

**Slika 127.** DC ispitivanja premaza u debelom sloju u 3,5%-tnoj otopini NaCl

7.7.3. DC ispitivanja sustava premaza

Za DC ispitivanja pripremljena su ukupno 4 sustava premaza. Vodorazrjedivi sustavi označeni su oznakama V1, V2, V3, dok je sustav premaza na bazi otapala označen oznakom O. Svi sustavi imaju epoksidni temeljni i međuslojni premaz. Kod sustava V1, V2, O kao završni premaz nanesen je akril, dok je u sustavu V3 završni premaz na bazi poliuretana. Premazni sustavi sušeni su 21 dan pri sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$, potom temperirani 24 sata u laboratoriju, te ispitani u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Ispitivanja su zatim ponovljena nakon 500 h držanja u istoj otopini. Izgled uzoraka prije i nakon provedenih DC ispitivanja dan je tablicom 54.

Tablica 54. Sustavi premaza prije i nakon DC ispitivanja

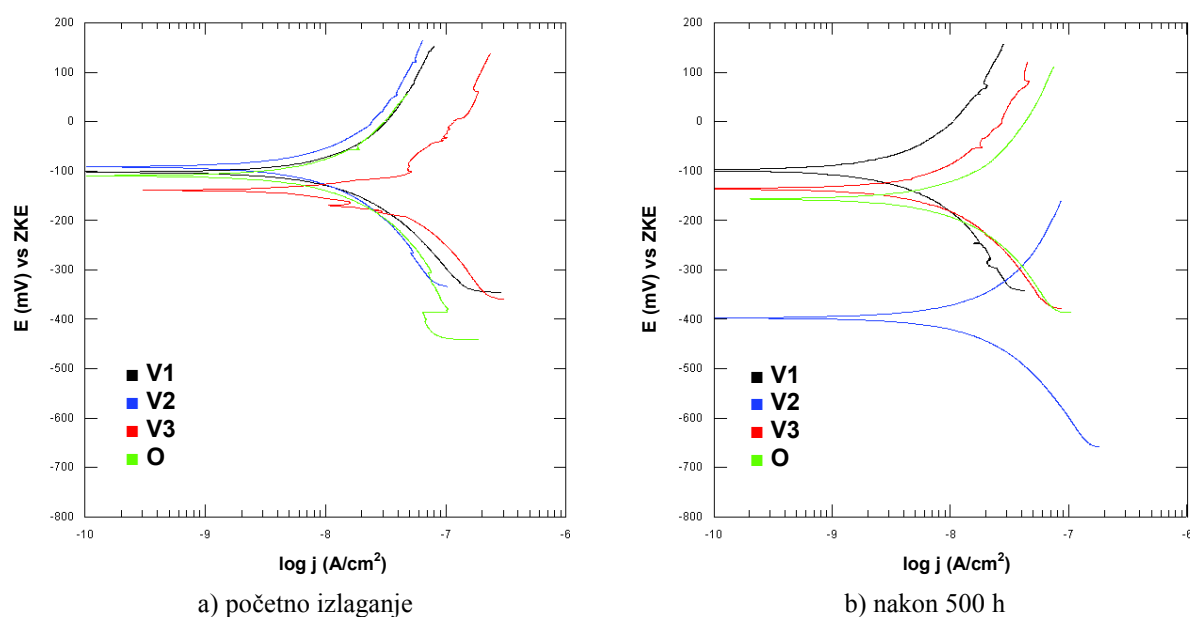
	Uzorak V1	Uzorak V2	Uzorak V3	Uzorak O
Prije ispitivanja				
Nakon ispitivanja				

Prema podacima određenim elektrokemijskim DC mjerenjima (tablica 55), najmanju gustoću korozijske struje, $j_{kor} = 25,15 \text{ nA/cm}^2$, nakon 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl ima premazni sustav V1. Kod uzimanja ovog podatka potrebno je istaknuti da je ukupna debljina suhog filma sustava premaza V1 za 30% veća od drugih ispitanih sustava. Ako se međusobno promatraju sustavi premaza koji su jednake debljine V2 i O sa završnim akrilnim premazom, tada je vidljivo da sustav na bazi otapala ima dosta veći polarizacijski otpor, dok su gustoće korozijske struje gotovo jednake. Ispitani vodorazrjedivi premazni sustav V3 sa završnim poliuretanskim premazom se pokazao kao najpostojaniji na djelovanje otopine NaCl.

Tablica 55. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja sustava premaza

Uzorak	t [h]	E_{kor} vs ZKE [mV]	R_p [$k\Omega cm^2$]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{kor} [nA/cm^2]	DSF [μm]
V1	0	-105	2837	0,8291	0,4076	41,30	506
	500	-109	9537	1,282	0,8873	25,15	
V2	0	-92,5	3752	2,003	1,069	82,5	345
	500	-418	2535	0,9756	0,5925	63,44	
V3	0	-89	1359	1,063	0,7674	167,2	351
	500	-122	4602	0,9254	0,5937	31,69	
O	0	-145	3167	25,89	1,645	214,2	344
	500	-126	3545	1,031	0,7821	53,55	

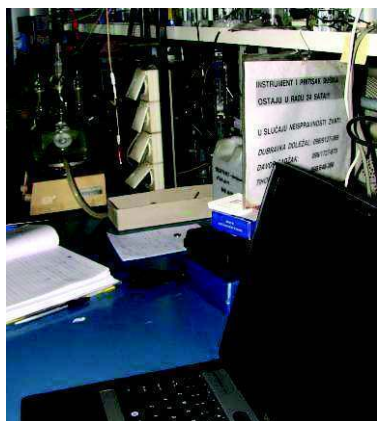
Analizom snimljenih polarizacijskih krivulja (slika 128), može se zaključiti da vodorazrjedivi premazni sustav V1, a koji je pripremljen u većoj debljini pokazuje podjednaku postojanost na djelovanje slane otopine kao i sustav premaza na bazi otapala O. Kod jednake debljine sustava premaza, vodorazrjedivi sustav ima manja svojstva zaštite.

**Slika 128.** DC ispitivanja sustava premaza u 3,5%-tnoj otopini NaCl

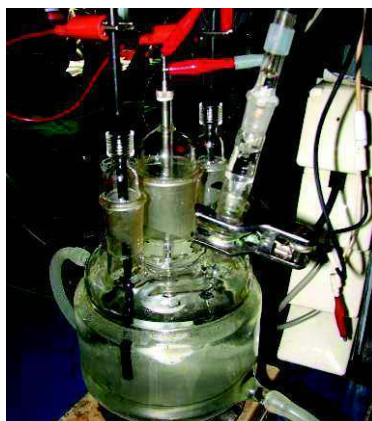
Iz provedenih mjerenja i analize, pokazano je da vodorazrjediv premazni sustav može postići jednaka svojstva zaštite kao i sustav premaza na bazi otapala ako se nanese u većoj ukupnoj debljini te ako se za završni umjesto akrilnog odabere postojaniji poliuretanski premaz.

7.8. Mjerenje elektrokemijske impedancije

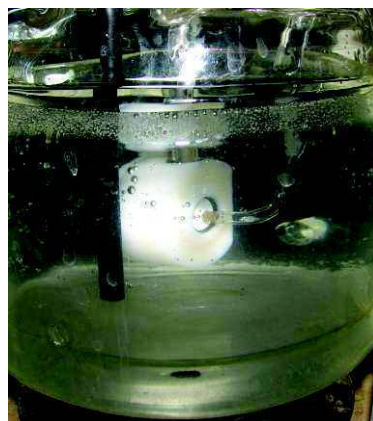
Određivanje svojstva otpornosti premaza provedeno je elektrokemijskim impedancijskim mjerenjima u 3,5%-tnoj otopini NaCl otvorenoj prema okolnoj atmosferi na uređaju Potenciostat/galvanostat EG&PARC model 378 u laboratoriju Službe laboratorijskih ispitivanja IPNP tvrtke INA – Industrija nafte d.d. u Zagrebu (slika 129). Mjerenja su provedena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji [83] u kojoj je premazani uzorak radna elektroda ispitne površine 1 cm². Zasićena kalomel elektroda je korištena kao referentna elektroda, a za pomoćne elektrode su korišteni grafitni štapići. Mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi 23±2 °C za područje frekvencije od 500 kHz do 100 mHz te amplitudu promjene potencijala od 5 mV. Analiza podataka je odrađena u Solartron Z-View 2.2 programu.



Oprema za EIS ispitivanja






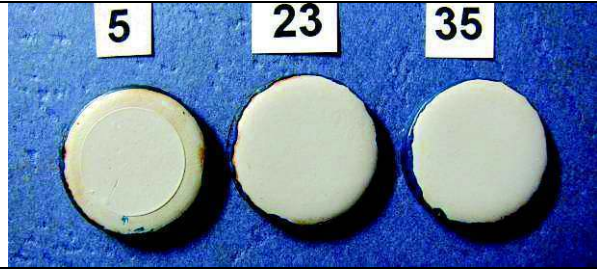

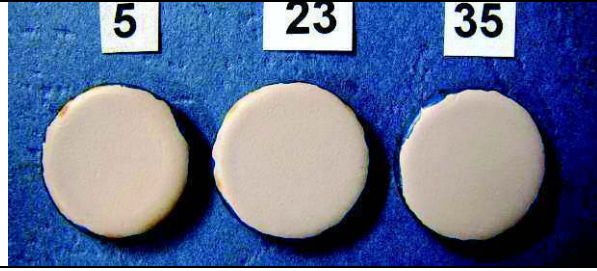
Ispitna ćelija



Ispitni uzorak/radna elektroda u otopini 3,5% NaCl

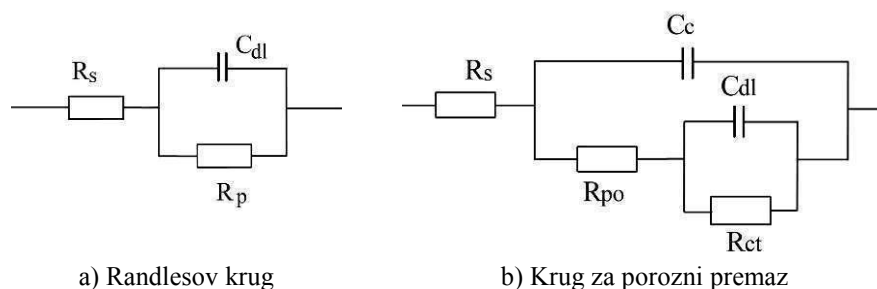
Slika 129. Oprema za EIS ispitivanja

Uzorci prije i nakon EIS ispitivanja dani su slikom 130. Dimenzije uzoraka su Ø16 mm i debljine 2,5 mm. Uzorci kružnog oblika su dobiveni probijanjem iz pločice lima pripremljene pjeskarenjem. Nakon pripreme površine, uslijedilo je otprašivanje i odmašćivanje uzoraka te nanošenje predviđenog premaza. Oznake 5, 23, 35 označavaju temperature sušenja premaza. Sušenje je trajalo 21 dan od nanošenja.

Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Uzorci zaštićeni premazom V1T	Na uzorku 5 je vidljiva pojava mjehura na premazu, dok je na uzorku 23 došlo do korozije.
	
Uzorci zaštićeni premazom V2T	Uzorak 5 se pokazao kao najlošiji. Vidljivo je pojava manjih mjehurića uz rub i otisak brtve nosača elektrode što ukazuje na nedovoljnu tvrdoću premaza.
	
Uzorci zaštićeni premazom OT	Svi uzorci pokazuju jednaku postojanost.

Slika 130. Prikaz uzoraka prije i nakon EIS ispitivanja

Za opisivanje impedancijskih spektara korišteni su električni modeli prikazani slikom 131. Prema literaturnim podacima za premaz koji čvrsto prijanja na podlogu [82, 86] odabran je *Randlesov* model na slici 131 a, dok je za porozni premaz [81, 82, 83] odabran model na slici 131 b.



Slika 131. Električni modeli

7.8.1. Premaz V1T

U tablici 56 su dani rezultati EIS ispitivanja vodorazrjedivog temeljnog premaza V1T kod početnog i 500 satnog izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl.

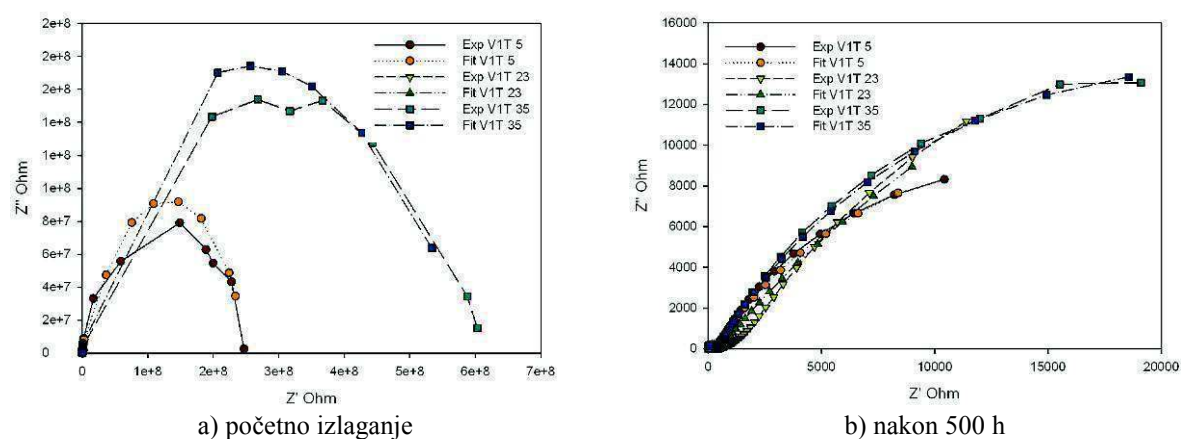
Tablica 56. EIS ispitivanja premaza V1T

T [°C]	t [h]	R1 [Ω]	CPE1-T [F]	CPE1-P	R2 [Ω]	CPE2-T [F]	CPE2-P	R3 [Ω]	DSF [μm]
5	0	5	$2,619 \cdot 10^{-10}$	0,948	$2,793 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^{-9}$	0,873	$2,2 \cdot 10^8$	150
	500	5	$1,835 \cdot 10^{-9}$	1,014	297,5	$5,733 \cdot 10^{-4}$	0,672	33000	
23	0	5	$4,467 \cdot 10^{-12}$	1,363	2734	$9,703 \cdot 10^{-8}$	0,753	$2,147 \cdot 10^6$	132
	500	5	$4,942 \cdot 10^{-9}$	0,934	500	$5,846 \cdot 10^{-4}$	0,6	76000	
35	0	5	$2,537 \cdot 10^{-10}$	0,962	$5,1 \cdot 10^6$	$7,203 \cdot 10^{-10}$	0,493	$5,985 \cdot 10^8$	130
	500	5	$6,654 \cdot 10^{-9}$	0,923	391,4	$5,665 \cdot 10^{-4}$	0,696	49690	

Oznake izmjerenih vrijednosti i simbola modela:

T_s	temperatura sušenja
t	vrijeme izlaganja 3,5% otopini NaCl
R_s	otpor elektrolita
CPE-T	koeficijent svojstva kapacitivnog sloja
CPE-P	kapacitet premaza
R_p	polarizacijski otpor
DSF	debljina suhog filma premaza

Nakon 500 sati izlaganja uzorka V1T 3,5%-tnoj otopini NaCl uočeno je povećanje kapaciteta premaza CPE2-T za sve 3 temperature sušenja. Porast kapaciteta ukazuje na povećanje površine odvojenog premaza od podloge [83]. Snimljeni EIS spektri su dani slikom 132.



Slika 132. AC ispitivanja premaza V1T u 3,5%-tnoj otopini NaCl

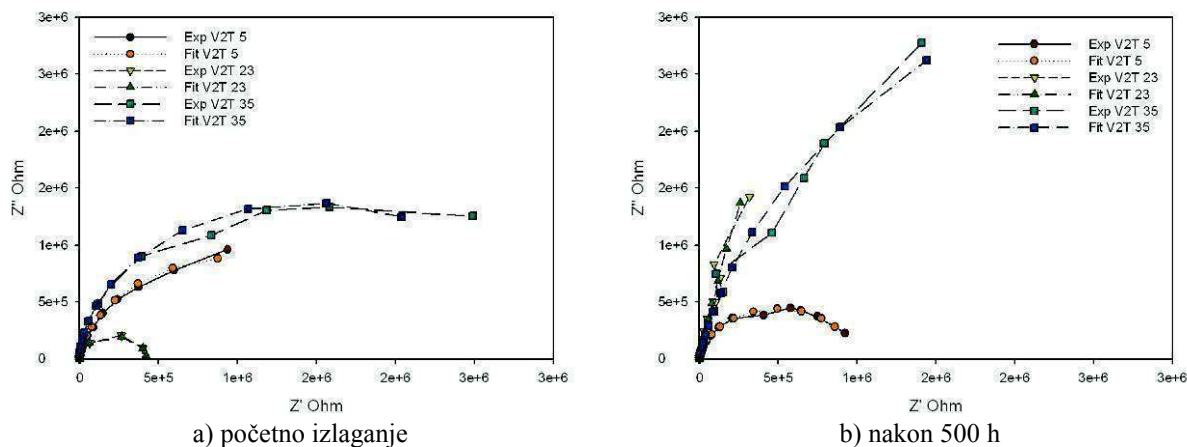
Za opisivanje snimljenog EIS spektra premaza s dvije kapacitivne petlje korišten je prikladan električni ekvivalentni krug za porozni premaz prikazan slikom 131 b. Spektri sa oznakom **Exp** označavaju eksperimentalne podatke, dok oznaka **Fit** označava podatke dobivene iz aproksimacijskog ekvivalentnog električnog modela.

7.8.2. Premaz V2T

Tablicom 57 su dani rezultati EIS ispitivanja vodorazrjedivog premaza V2T. Grafički prikaz snimljenih EIS spektara za sve tri temperature sušenja premaza dan je slikom 133.

Tablica 57. EIS ispitivanja premaza V2T

T [°C]	t [h]	R [Ω]	CPE-T [F]	CPE-P	R _p [Ω]	DSF [μm]
5	0	1984	$3.875 \cdot 10^{-10}$	0.910	$2.0568 \cdot 10^6$	176
	500	523	$4,397 \cdot 10^{-10}$	0.921	996270	
23	0	1800	$1.257 \cdot 10^{-10}$	0.963	427020	254
	500	1414	$3,410 \cdot 10^{-10}$	0.907	$2,4462 \cdot 10^7$	
35	0	2200	$1.435 \cdot 10^{-10}$	0.960	$2.9194 \cdot 10^6$	251
	500	1426	$4,511 \cdot 10^{-10}$	0.895	$8,8944 \cdot 10^6$	



Slika 133. AC ispitivanja premaza V2T u 3,5%-tnoj otopini NaCl

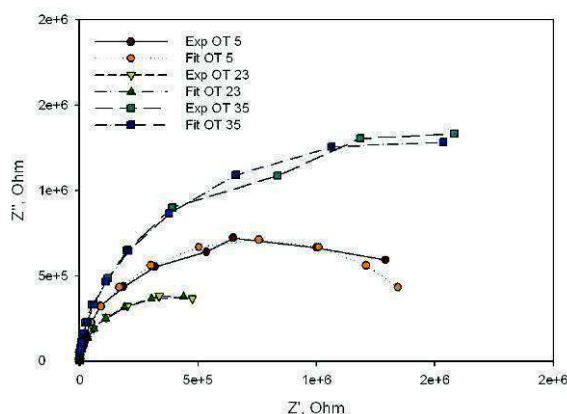
Iz snimljenog EIS spektra vidljivo je postojanje samo jedne kapacitivne petlje kod početnog i 500 satnog izlaganja slanoj otopini, što se može opisati jako dobrim prijanjanjem premaza na osnovni metal [82] te dobrim barijernim svojstvima [86]. Za aproksimaciju rezultata korišten je Randlesov krug (slika 131 a).

7.8.3. Premaz OT

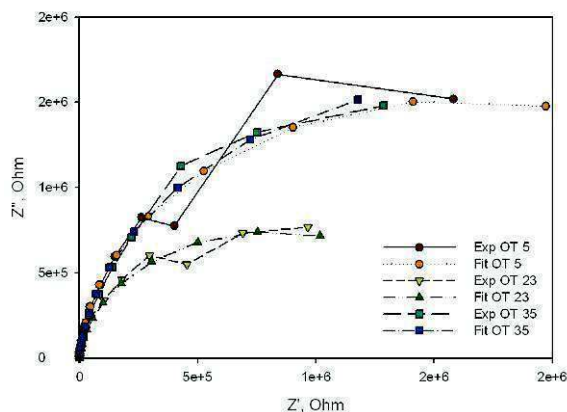
Rezultati EIS ispitivanja temeljnog premaza OT na bazi otapala dani su u tablici 58 te grafički prikazani slikom 134.

Tablica 58. EIS ispitivanja premaza OT

T [°C]	T [h]	R [Ω]	CPE-T [F]	CPE-P	R _p [Ω]	DSF [μm]
5	0	1340	$1,480 \cdot 10^{-10}$	0,957	$1,5340 \cdot 10^6$	184
	500	661	$1,612 \cdot 10^{-10}$	0,959	$3,2342 \cdot 10^6$	
23	0	2396	$1,940 \cdot 10^{-10}$	0,944	$0,8270 \cdot 10^6$	156
	500	1169	$2,477 \cdot 10^{-10}$	0,939	$1,6317 \cdot 10^6$	
35	0	2226	$1,476 \cdot 10^{-10}$	0,958	$2,7605 \cdot 10^6$	167
	500	937	$2,035 \cdot 10^{-10}$	0,949	$3,4862 \cdot 10^6$	



a) početno izlaganje



b) nakon 500 h

Slika 134. AC ispitivanja premaza OT u 3,5%-tnoj otopini NaCl

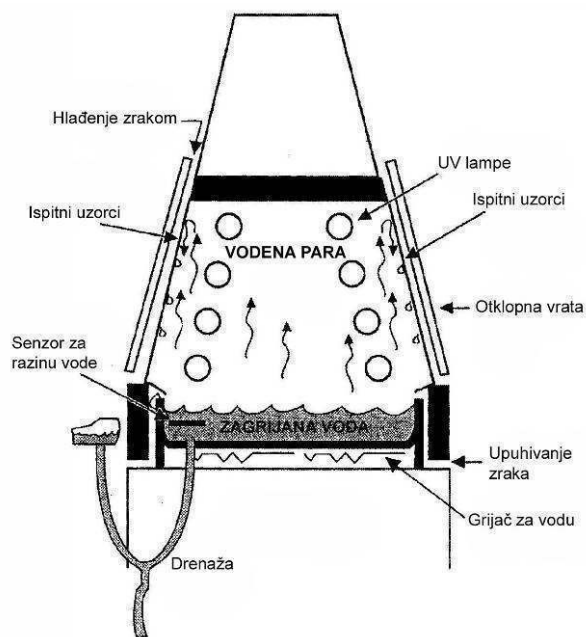
Zbog sličnosti EIS spektara premaza OT i V2T, za aproksimaciju rezultata korišten je također Randlesov ekvivalentni električni krug. Kod premaza OT je vidljivo povećanje vrijednosti otpora premaza R_p nakon 500 sati uranjanja u ispitnu otopinu. Prema [83] to svojstvo se može pripisati akumulaciji netopivih korozivskih produkata kroz vrijeme koji su zatvorili kanale pora u premazu, što je spriječilo daljnji prodor korozivne otopine do podloge. Kapacitet premaza CPE-P pokazuje blagi pad. Dobiveni rezultati ukazuju na stabilnost premaza na bazi otapala u 3,5%-tnoj otopini NaCl.

7.9. QUV ispitivanja

Ispitivanja u QUV komori (slika 135) su provedena sukladno normi ISO 11507/4892-3 u laboratoriju tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. u Zagrebu, kako bi se odredila postojanost premaza na djelovanje sunčevog svjetla. Ispitani su temeljni premazi i sustavi premaza svakog od proizvođača. Tablice 59 i 60 prikazuju parametre ispitivanja u QUV komori.



QUV komora, Chromos boje i lakovi d.d.



Shematski prikaz rada QUV komore

Slika 135. Ispitivanje u QUV komori

Tablica 59. Parametri QUV ispitivanja

Test H:	ISO 11507/4892-3			
Tip lampe:	UVB-313, UVA -340, UVA-351			
Korak:	Funkcija:	Iradijacija [W/m^2]	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Vrijeme [h]
1.	UV	0,71	60	4
2.	Kondenzacija	n/a	50	4
3.	Završni korak / Idi na korak 1			

Tablica 60. Parametri zračenja UV lampi

Tip lampe:	Normalne vrijednosti:	Maksimalne vrijednosti:
UVA-340	0,68 W/m^2 / 340nm	1,55 W/m^2 / 340 nm
UVA-351	0,87 W/m^2 / 340 nm	1,55 W/m^2 / 340 nm
UVB-313	0,67 W/m^2 / 310 nm	1,23 W/m^2 / 310 nm

Za istraživanja postojanosti na djelovanje sunčeva svjetla premazi su naneseni na Al pločice dimenzija 150 x 75 mm. Nakon 21 dan sušenja pri sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$, jedan dan temperiranja, uzorci su izvrgnuti ispitivanjima u QUV komori. Neposredno prije ispitivanja izmjerena je debljina premaza te mjerenje tona, svjetline i zasićenosti boje.

Ispitivanje debljine premaza provedeno je magnetskom metodom pomoću uređaja QUANIX 1500 proizvođača Automation Kölna (slika 136 a). Izmjerene vrijednosti debljina premaza prikazane su u tablici 61.

Tablica 61. Izmjerene debljine prevlaka

Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1S 13	213	362	381	416
O 13	214	263	285	305
OT 14 UV	215	115	137	178
V1T 14 UV	216	153	169	188
V3S 11	248	460	481	493
V2S 12	251	274	282	291
V2T 11 UV	250	426	441	459



a) Mjerenje debljine premaza

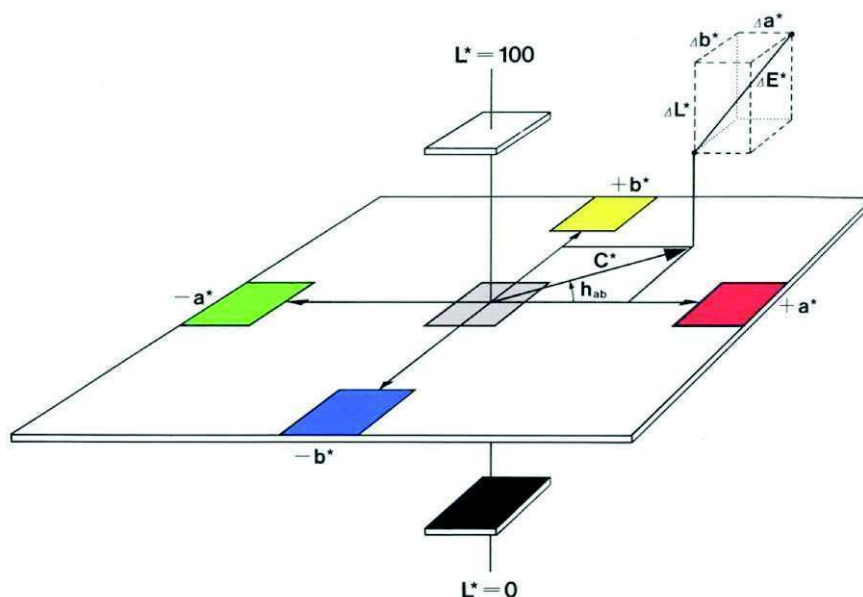


b) Mjerenje svojstva boje spektrofotometrom

Slika 136. Ispitivanja svojstva premaza

Mjerenje tona, svjetline i zasićenosti boje provedeno je na uređaju Spektrofotometar (slika 136 b) u CIE LAB sustavu boje (slika 137). Osi a i b tvore ravninu bojanih tonova, a u ishodištu koordinatnog sustava nalaze se nekromatske boje. Os L^* , koja je okomita na osi a^* i b^* , predstavlja **svjetlinu**. L^* ima vrijednost nula za idealno crno, a vrijednost 100 za idealno bijelo. Kut vektora h_{ab} (kut boje) definira **ton** boje u ravnini koju tvore osi a^* i b^* . 0° označava crveno, a 90° je žuto. Duljina vektora h_{ab} označava se kao **zasićenost** C^* (grč. chroma), a ona ide od 0 do 60, pri čemu 60 označava potpunu zasićenost [87].

Mjera ukupne promjene izgleda premaza definirana je vrijednošću ΔE . Prema preporuci proizvođača premaza, prihvatljiva promjena premaza kod izlaganja QUV ciklusu je za $\Delta E < 1$.



Slika 137. CIE LAB sustav boja [87]






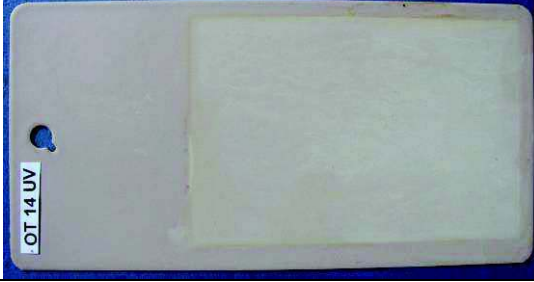
Mjerenje svojstva boje u CIE LAB sustavu provedeno je prije i po završetku ispitivanja u QUV komori u trajanju od 1000 sati. Izmjerene vrijednosti svojstva boje dane su tablicom 62.

Tablica 62. Karakteristike ispitivanih premaza u CIE LAB sustavu

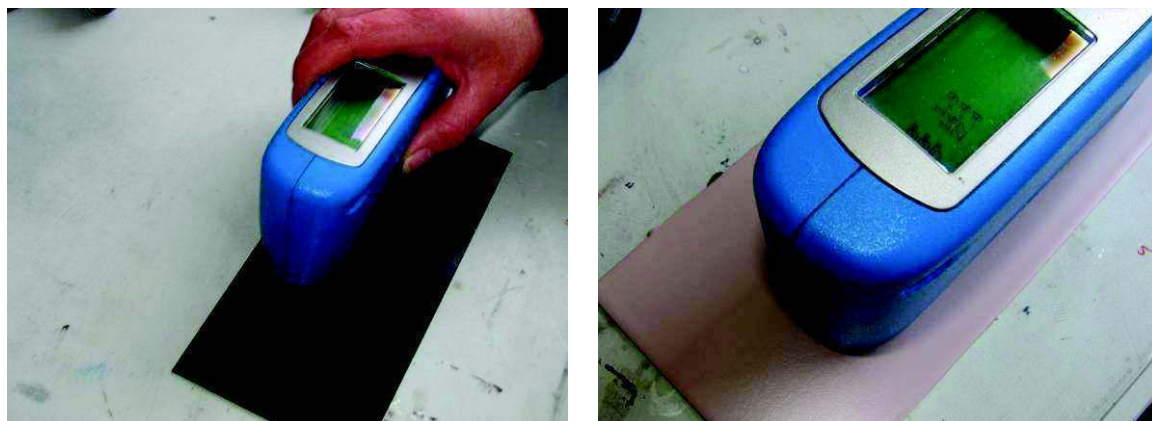
Uzorak	Vrijeme izlaganja u QUV komori	L	a	b	C	h	ΔE
V1T 14 UV	0	78,12	-0,64	0,76	1,00	130,04	
	1000	76,16	0,08	6,12	6,12	89,29	5,75
V2T 11 UV	0	72,58	-0,16	0,81	0,83	101,50	
	1000	71,04	-0,08	2,30	2,30	92,02	2,15
OT 14 UV	0	72,57	7,26	3,20	7,93	23,78	
	1000	74,58	4,69	5,91	7,54	51,55	4,24
V1S 13	0	25,9	0,05	-0,34	0,35	277,65	
	1000	26,28	0,06	-0,45	0,46	277,80	0,40
V2S 12	0	80,73	-0,39	0,06	0,39	171,44	
	1000	80,01	-0,37	0,60	0,70	122,17	0,90
V3S 11	0	24,91	0,02	-0,59	0,59	272,39	
	1000	25,34	0,10	-0,37	0,38	285,36	0,49
O 13	0	31,34	-2,16	-19,09	19,21	263,55	
	1000	31,25	-2,45	-18,93	19,09	262,61	0,34

Izgled temeljnih epoksidnih premaza prije i nakon QUV ispitivanja je dan tablicom 63. Vizualnom kontrolom je uočeno da su vodorazrjedivi premazi sive nijanse potamnili, dok je epoksidni premaz na bazi otapala roze boje posvijetlio. Svi ispitani temeljni premazi pokazuju podjednaku osjetljivost na djelovanje UV svjetla.

Tablica 63. Prikaz temeljnih epoksidnih premaza prije i nakon QUV ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon 1000h ispitivanja
Uzorak V1T 14 UV		
Uzorak V2T 11 UV		
Uzorak OT 14 UV		

Pored svojstva premaza u CIE LAB sustavu, periodički je mjereno i sjaj premaza pri kutovima 20, 60 i 85° sukladno normi ISO 2813. Sjaj površine uzorka mjereno je priručnim mjeračem sjajometrom ili tzv. reflektometrom. Na slici 138 prikazano je mjerenje sjaja pomoću reflektometra proizvođača Byk Gardner, koji se sastoji od jedinice napajanja s digitalnim pokazivačem i mjerne glave koja omogućava mjerenje pod kutovima 20°/60°/85°. Izmjerene vrijednosti sjaja premaza dane su tablicom 64.



Slika 138. Mjerenje sjaja premaza Byk Gardner sjajometrom

Tablica 64. Izmjerene vrijednosti sjaja temeljnih premaza

Premaz	Kut	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h
V1T 14 UV	20°	16,5	4,1	0,7	0,7	0,8
	60°	65,1	30,7	2,2	1,8	1,8
	85°	83,6	67,5	28,0	7,8	6,0
V2T 11 UV	20°	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6
	60°	6,1	2,2	2,0	1,9	1,8
	85°	37,4	23,3	22,8	23,8	22,1
OT 14 UV	20°	1,0	0,8	0,7	0,7	0,6
	60°	6,0	5,4	1,7	1,8	1,9
	85°	11,7	12,8	6,0	2,2	3,2


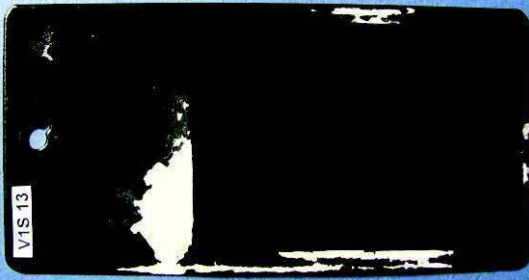



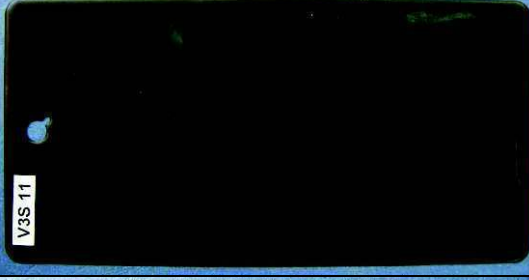

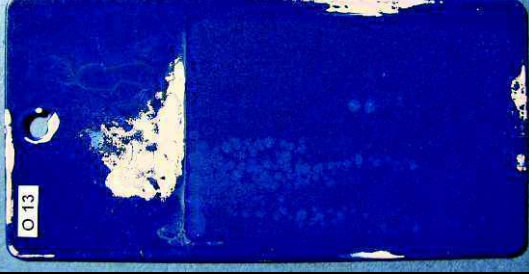
U tablici 65 je dana ocjena pojedinog temeljnog premaza prema izmjerenim parametrima u CIE LAB sustavu u odnosu na promjenu tona, zasićenosti i svjetline nakon 1000 sati ispitivanja u QUV komori. Najmanje promjene u izgledu premaza ($\Delta E = 2,15$) su utvrđene kod vodorazrjedivog epoksidnog premaza V2T 11 UV.

Tablica 65. Ocjena premaza nakon 1000 h izlaganja QUV komori

Uzorak	Premaz	Ocjena
V1T 14 UV	Vodorazrjedivi epoksidni premaz	Premaz je potamnio (pad svjetline L) i požutio (povećanje vrijednosti +b). Brisanjem uzorka primijećeno je zaostajanje čestica premaza na krpici, što ukazuje na pojavu kredanja. Ukupna promjena izgleda premaza ($\Delta E = 5,75$) je značajna.
V2T 11 UV	Vodorazrjedivi epoksidni premaz	Premaz je potamnio (pad svjetline L) i požutio (porast vrijednosti +b). Primijećeno je kredanje površine. Zasićenost premaza je veća. Ukupna promjena premaza je manja u odnosu na druge ispitane premaze ($\Delta E = 2,15$).
OT 14 UV	Epoksidni premaz na bazi otapala	Premaz je posvijetlio (porast vrijednosti L) i požutio (porast vrijednosti +b). Nijansa premaza je slabija tj. premaz je prljaviji (pad zasićenosti C). Ustanovljena je pojava kredanja površine premaza. Ukupna promjene izgleda premaza ($\Delta E = 4,24$) je značajna.

Prikaz uzoraka sustava premaza prije i nakon 1000 sati ispitivanja u QUV komori dan je tablicom 66. Na ispitanim uzorcima nisu vidljive veće promjene u izgledu premaza. Pojava svjetlijih mrlja po premazu V1S 13 i O 13 je posljedica orošavanja površine u postupku kondenzacije.

Tablica 66. Prikaz sustava premaza prije i nakon QUV ispitivanja

	Prije ispitivanja	Nakon 500h ispitivanja
Uzorak V1S 13		
Uzorak V2S 12		
Uzorak V3S 11		
Uzorak O 13		

Sjaj sustava premaza je izmjeren prije ispitivanja te periodički nakon svakih 250 sati izlaganja QUV ciklusu. Izmjerene vrijednosti sjaja sustava premaza kroz 1000 sati ispitivanja dane su tablicom 67.

Tablica 67. Izmjerene vrijednosti sjaja sustava premaza

Premaz	Kut	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h
V1S 13	20°	4,6	5,9	7,2	6,6	2,5
	60°	36,4	38,2	40,3	39,2	25,5
	85°	49	44,9	46,7	50,3	48,6
V2S 12	20°	15,9	2,0	1,0	1,0	0,9
	60°	69,4	20,4	9,8	8,4	17,5
	85°	84,6	60,5	65,5	44	45
V3S 11	20°	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	60°	6,9	7	7,1	7,5	6,9
	85°	27,3	27	26	28,1	25,3
O 13	20°	7,9	3,5	3,2	2,6	0,6
	60°	41,4	25,8	24	22,3	9,9
	85°	63,7	52,4	49,5	48,3	39,6

Iz periodičkog praćenja promjene sjaja premaza je vidljivo da vodorazrjedivi sustav V1 u odnosu na sustave V2 i O, pokazuje bolja svojstva zadržavanja sjaja pod svim kutovima mjerenja. Sustav V3 se razlikuje po završnom premazu koji je na bazi poliuretana i kod njega su zabilježene najmanje promjene sjaja.

Ocjena sustava premaza u odnosu na ton, zasićenost i svjetlinu, nakon 1000 sati ispitivanja u QUV komori dana je tablicom 68. Najveće promjene u izgledu premaza su utvrđene kod sustava premaza V2S 13.

Tablica 68. Ocjena premaza nakon 1000 h ispitivanja u QUV komori

Uzorak	Premaz	Ocjena
V1S 13	Vodorazrjedivi sustav sa završnim akrilnim premazom	Premaz je malo svjetliji i plaviji (pomak osi b u negativnije vrijednosti). Nije došlo do značajnije promjene u CIE Lab sustavu, tj. mjera ukupne promjene ΔE je 0,4.
V2S 12	Vodorazrjedivi sustav sa završnim akrilnim premazom	Premaz je izgubio sjaj i malo je potamnio (pad svjetline L). Porast vrijednosti b ukazuje na žućenje premaza. Nije došlo do velikih promjena premaza ($\Delta E = 0,9$).
V3S 1	Vodorazrjedivi sustav sa završnim PUR premazom	Došlo je do manjeg odstupanja od početnog stanja $\Delta E = 0,49$. Premaz je malo posvijetlio (porast vrijednosti L).
O 13	Sustav na bazi otapala sa završnim akrilnim premazom	Primijećene su minimalne promjene na premazu $\Delta E = 0,34$. Vidljivo je smanjenje sjaja premaza.

7.10. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanje u slanoj komori je provedeno sukladno normi HRN ISO 9227 u Laboratoriju razvojne grupe za metal tvrtke Chromos boje i lakovi d.d. u Zagrebu. Za ispitivanje je korištena 5%-tna vodena otopina NaCl koja se u vidu magle raspršivala na uzorke. Za vrijeme ispitivanja, temperatura ispitnog prostora je iznosila $35 \pm 0,1$ °C. Slana komora je proizvođača ASCOTT, model 5250. Slika 139 prikazuje slanu komoru i položaj uzoraka u komori, dok su u tablici 69 dani parametri ispitivanja.



Slana komora ACSOTT, model 5250



Prikaz uzoraka u slanoj komori nakon 24h ispitivanja

Slika 139. Slana komora u laboratoriju tvrtke Chromos boje i lakovi d.d.

Tablica 69. Uvjeti ispitivanja u slanoj komori

Parametri ispitivanja	Uvjeti ispitivanja
Trajanje ispitivanja [h]	500/720
Temperatura ispitnog prostora [°C]	$35 \pm 0,1$
Volumen ispitnog prostora [l]	250
Temperatura ovlaživača komp. zraka [°C]	47
Tlak komprimiranog zraka [bar]	0,98
Korištena otopina	NaCl
Koncentracija korištene otopine [%]	5
Količina sakupljenog kondenzata [ml/80cm ² /h]	2,0
pH vrijednost kondenzata pri 25 ± 2 °C	7,14
Provodljivost destilirane vode [μS/cm] pri 25 ± 2 °C	< 10

Prije ispitivanja uzorci su prema planu istraživanja sušeni 21 dan na temperaturama 5, 23 i 35 °C, te temperirani 24 sata u laboratorijskim uvjetima. Rubovi uzoraka su prema preporuci norme HRN EN ISO 12944-6 zaštićeni voskom ili temeljnim epoksidnim premazom na bazi otapala.

Ispitano je ukupno 24 uzoraka zaštićenih epoksidnim temeljnim premazima u nominalnoj debljini i u debelom sloju, u trajanju od 500 sati, te 8 uzoraka zaštićenih premaznim sustavima u trajanju od 720 sati. Plan ispitivanja u slanoj komori je dan tablicom 70.

Tablica 70. Plan ispitivanja u slanoj komori

Oznaka uzorka	Vrsta premaza/sustava	Broj uzoraka bez ureza	Broj uzoraka s urezom	Trajanje ispitivanja [h]
V1T	Vodorazrjeđivi temeljni premaz	3	3	500
V1T d	Vodorazrjeđivi temeljni premaz u debelom sloju	2	2	500
V2T	Vodorazrjeđivi temeljni premaz	3	3	500
V2T d	Vodorazrjeđivi temeljni premaz u debelom sloju	2	2	500
OT	Otapalni temeljni premaz	3	3	500
OT d	Otapalni temeljni premaz u debelom sloju	2	2	500
V1S	Sustav premaza na bazi vode	1	1	720
V2S	Sustav premaza na bazi vode	1	1	720
V3S	Sustav premaza na bazi vode	1	1	720
O	Sustav premaza na bazi otapala	1	1	720

7.10.1. Ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini

U tablici 71 su dane izmjerene vrijednosti debljine suhog filma temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini. Za vrijeme ispitivanja uzorci su periodički kontrolirani uz bilješke i ocjenu kod pojave oštećenja, sukladno normi ISO 4628.



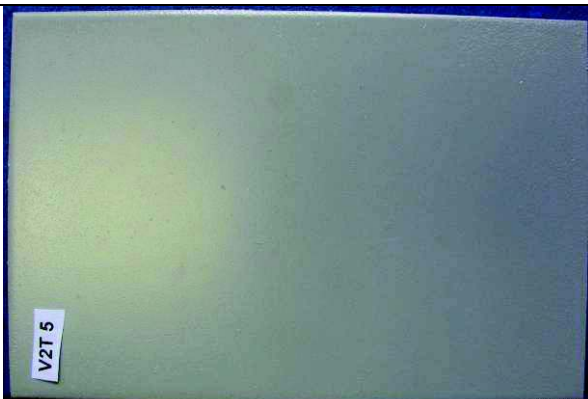



Tablica 71. Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja

Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]	Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1T 1	145	112	147	211	V1T 2	146	82,3	103	143
V1T 6	150	123	153	181	V1T 7	151	116	142	162
V1T 11	155	96,1	109	138	V1T 12	156	110	132	167
V2T 5	169	69,9	81,2	100	V2T 3	166	48,9	71,9	114
V2T 8	172	53,6	77,1	117	V2T 10	174	53	74	119
V2T 11	175	38,7	55	80,1	V2T 12	176	34,9	47,7	74,3
OT 2	209	108	127	141	OT 4	211	86,5	108	145
OT 6	217	120	156	193	OT 9	220	120	153	185
OT 11	222	113	125	148	OT 12	223	110	129	147







DSF_{min} = Minimalna vrijednost debljine prevlake
DSF_{max} = Maksimalna vrijednost debljine prevlake
DSF_{sred} = Srednja vrijednost debljine prevlake

Prikaz uzoraka prije i nakon ispitivanja u slanoj komori je dan tablicama 72-77.


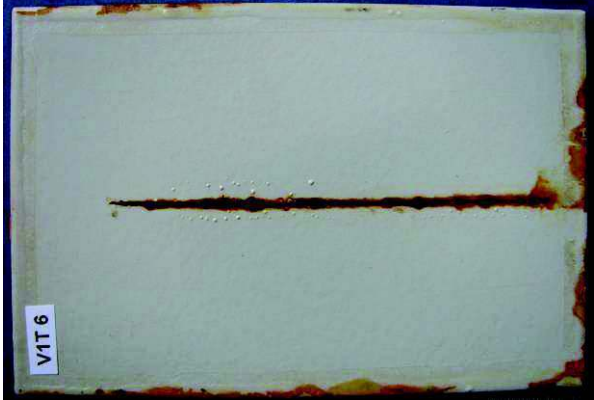
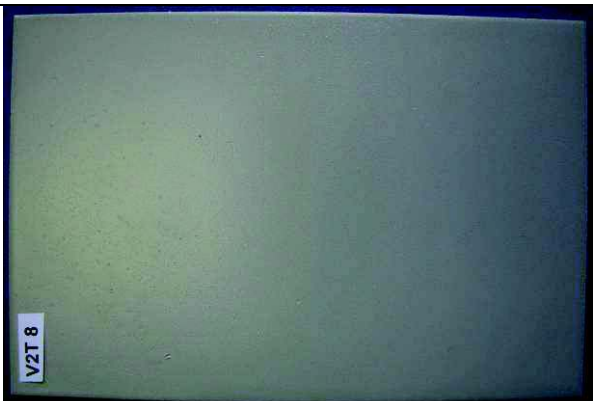

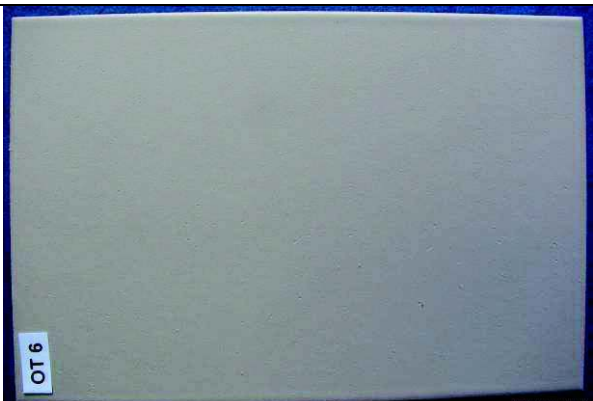
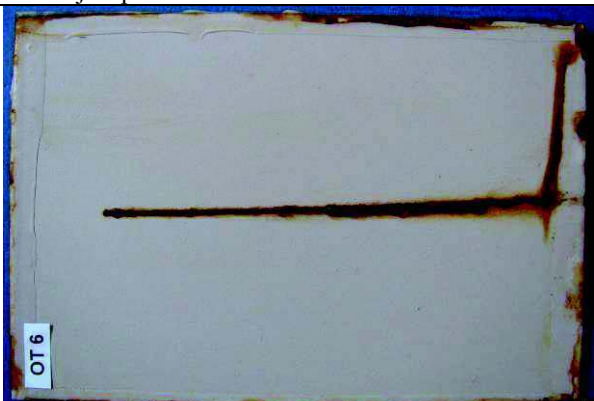
Tablica 72. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 1 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D3S3 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 8
	
Uzorak V2T 5 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: D2S2 Mjehuravost po rezu: D5S3 Korozija površine: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 2
	
Uzorak OT 2 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D3S2 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 1



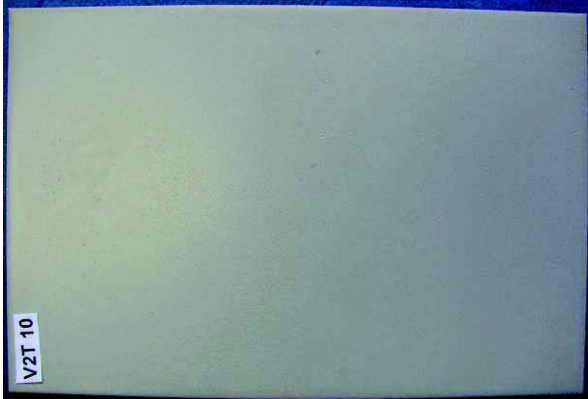

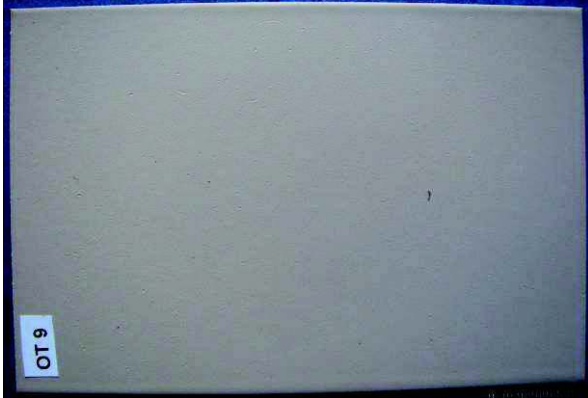
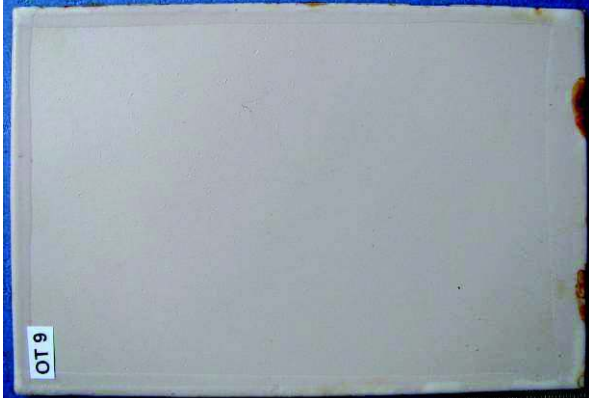
Tablica 73. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 2 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: D2S2 Korozija površine na premazu: Ri 1
	
Uzorak V2T 3 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: D3S3 Korozija površine na premazu: Ri 2
	
Uzorak OT 4 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: D1S3 Korozija površine na premazu: Ri 0



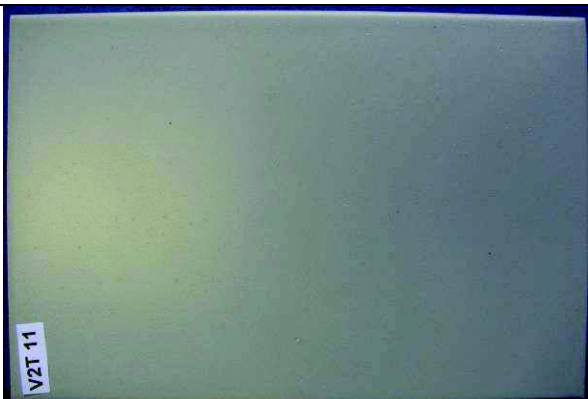
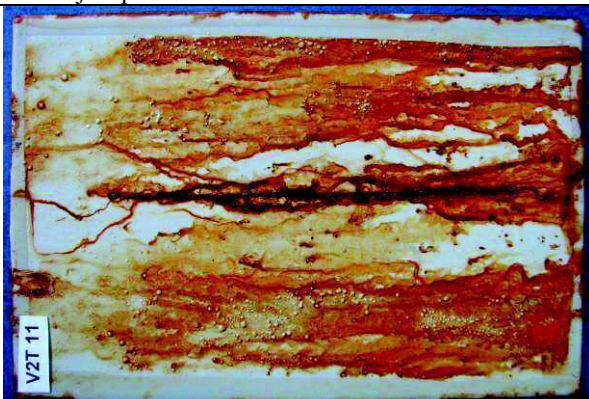


Tablica 74. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 6 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D5S3 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 9
	
Uzorak V2T 8 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: D3S3 Mjehuravost po rezu: D3S3 Korozija površine na premazu: Ri 2 Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak OT 6 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D3S2 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 2

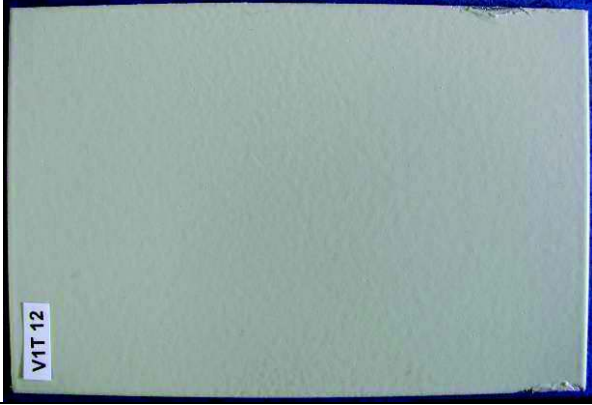

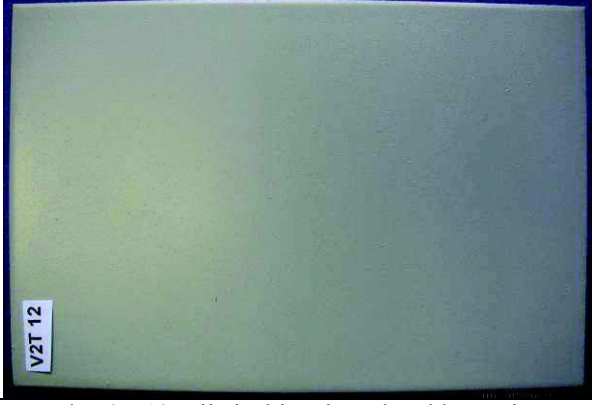


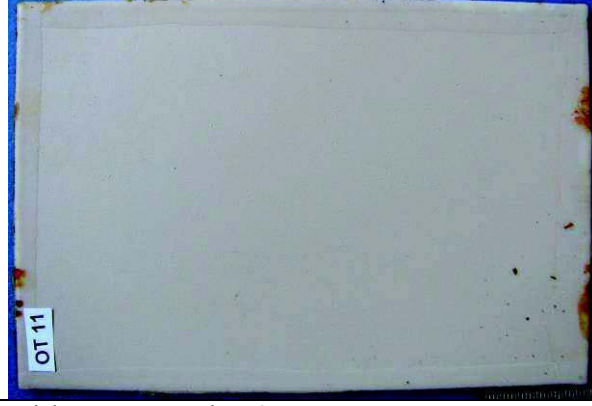
Tablica 75. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500sati ispitivanja u slanoj komori
 <p>Uzorak V1T 7 prije ispitivanja u slanoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0</p>
 <p>Uzorak V2T 10 prije ispitivanja u slanoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: D3S3 Korozija površine na premazu: Ri 1</p>
 <p>Uzorak OT 9 prije ispitivanja u slanoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0</p>

Tablica 76. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 500sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 11 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D4S3 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 3
	
Uzorak V2T 11 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine na premazu: D4S3 Mjehuravost po rezu: D4S2 Korozija površine na premazu: Ri 4 Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak OT 12 prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D4S3 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 2

Tablica 77. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 12 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2T 12 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: D3S2 Korozija površine na premazu: Ri 3
	
Uzorak OT 11 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Ocjena korozijske postojanosti premaza u odnosu na mjehuravost, koroziju i prionjivost, nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori je dana tablicom 78.

Tablica 78. Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori

T [°C]	Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon			Ri	Prionjivost
			120 h	240 h	500 h		
5	V1T 12	132	0	0	0	0	0
	V2T 12	47,7	D3S2	D3S2	D3S2	3	2
	OT 11	125	0	0	0	0	1
23	V1T 2	103	0	D1S2	D2S2	1	1
	V2T 3	71,9	D1S2	D2S2	D3S3	2	1
	OT 4	108	0	0	D1S3	0	1
35	V1T 7	142	0	0	0	0	1
	V2T 12	74	0	D1S1	D3S3	1	1
	OT 9	153	0	0	0	0	0

Usporednim ispitivanjima u slanoj komori, dobiven je utjecaj temperature na zaštitna svojstva filma epoksidnih temeljnih premaza. Rezultati ispitivanja ukazuju da vodorazrjedivi premazi i premazi na bazi otapala pokazuju podjednaka svojstva korozijske postojanosti kod sušenja pri povišenoj temperaturi od 35 °C. Vodorazrjedivi premaz V2T pokazuje lošija zaštitna svojstva što se očituje po ranoj mjehuravosti i koroziji površine, a koja se mogu pripisati nedostatnoj debljini suhog filma premaza. Ali i svojstva zaštite premaza V2T su pri temperaturi 35 °C bolja u odnosu na svojstva zaštite pri temperaturama sušenja 5 i 23 °C.

Kod niske temperature sušenja na 5 °C i vodorazrjedivi premaz V1T i premaz na bazi otapala OT pokazuju jednaka svojstva zaštite, što znači da i pri graničnoj temperaturi, vodorazrjedivi premaz može osigurati zadovoljavajuću zaštitu.

Kako bi se ispitala otpornost premaza na podvlačenje korozije ispod premaza u slučaju oštećenja u eksploataciji, na dio uzoraka je napravljen urez. Po završetku ispitivanja, oštećenja po urezu ocjenjena su sukladno normi EN ISO 4628-8. Pregled ocjena korozijske postojanosti premaza S UREZOM dan je tablicom 79.

Tablica 79. Ocjena korozijske postojanosti premaza S UREZOM nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori

T [°C]	Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost po rezu nakon 500 h	Ri (po rezu)	Prionjivost
5	V1T 11	109	D4S3	3	0
	V2T 11	55	D4S2	1	2
	OT 12	129	D4S3	2	1
23	V1T 1	147	D3S3	8	1
	V2T 5	81,2	D5S3	2	1
	OT 2	127	D3S2	1	1
35	V1T 6	153	D5S3	9	0
	V2T 8	77,1	D3S3	1	1
	OT 6	156	D3S2	2	0

Analizom mjehuravosti premaza po rezu, utvrđeno je da nakon 500 h ispitivanja, epoksi premaz na bazi otapala i vodorazrjeđivi premazi pokazuju podjednaku postojanost. Kod ocjene korozije po urezu, tada premaz V2T i premaz na bazi otapala OT pokazuju slična svojstva za sve tri temperature sušenja. Vodorazrjeđivi premaz V1T pokazuje najlošiju otpornost na širenje korozije ispod premaza.

7.10.2. Ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju


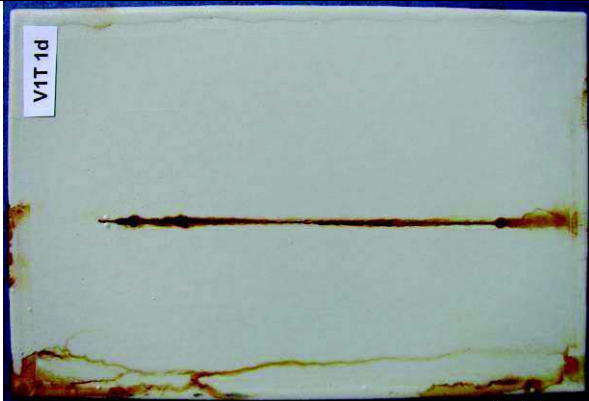

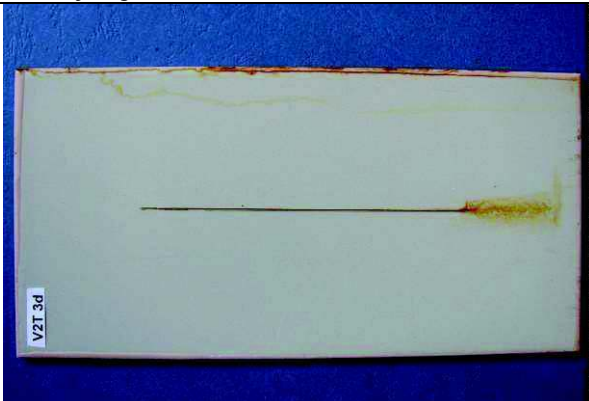


Izmjerene debljine suhog filma temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju dane su tablicom 80. Iz izmjerenih vrijednosti je vidljivo da premaz V1T je manje debljine od premaza V2T i OT.

Tablica 80. Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja







Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]	Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1T 1d	160	153	216	260	V1T 2d	161	265	292	315
V2T 2d	253	342	373	402	V2T 3d	254	354	377	402
OT 1d	203	254	338	416	OT 2d	204	281	321	389
DSF _{min} = Minimalna vrijednost debljine prevlake DSF _{max} = Maksimalna vrijednost debljine prevlake DSF _{sred} = Srednja vrijednost debljine prevlake									

Prikaz uzoraka prije i nakon ispitivanja u slanoj komori dan je tablicama 81 i 82.

Tablica 81. Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 1d prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D4S2 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 3
	
Uzorak V2T 3d prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: D2S2 Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 0
	
Uzorak OT 1d prije ispitivanja u slanoj komori. Neposredno prije stavljanja u komoru po sredini uzorka je napravljen urez.	Mjehuravost površine: 0 Mjehuravost po rezu: D4S2 Korozija površine na premazu: Ri 0 Korozija ispod reza: Ri 1

Tablica 82. Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori
	
Uzorak V1T 2d prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2T 2d prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak OT 2d prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Nakon provedenih korozijskih ispitivanja premaza u slanoj komori provedena je ocjena stanja premaza sukladno normi ISO 4268. U tablicama 83 i 84 su dane ocjene premaza.

Tablica 83. Ocjena korozijske postojanosti premaza u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon			Ri	Prionjivost
		120 h	240 h	500 h		
V1T 2d	292	0	0	0	0	2
V2T 2d	373	0	0	0	0	1
OT 2d	321	0	0	0	0	1

Tablica 84. Ocjena korozijske postojanosti premaza s UREZOM u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost po rezu nakon 500 h	Ri (po rezu)	Prionjivost
V1T 1d	216	D4S2	3	2
V2T 3d	377	0	0	1
OT 1d	338	D4S2	1	1

Kod ispitivanja premaza u slanoj komori, najlošije rezultate prionjivosti i širenja korozije po urezu je pokazao vodorazrjedivi premaz V1T d. Premaz V2T d nanesen u debelom sloju pokazuje jednaka svojstva zaštite kao i ispitani premaz na bazi otapala OT 2d.

Analizom rezultata ispitivanja temeljnih premaza nanesenih u nominalnoj debljini i u debelom sloju je utvrđeno da se kod nanošenja u debelom sloju povećava korozijska otpornost premaza. Svi ispitani premazi u debelom sloju pokazuju bolja zaštitna svojstva u odnosu na premaze nanese u nominalnoj debljini. To se posebno odnosi na premaze V2T 11 i V2T 12 koji su pripremljeni u preniskoj debljini suhog filma.

Iz rezultata ispitivanja temeljnih premaza u slanoj komori je vidljivo da debljina premaza ima odlučujući učinak na zaštitna svojstva premaza. Pritom svakako treba imati u vidu graničnu vrijednost debljine premaza pri kojoj dolazi do curenja s vertikalnih ili naglavnih površina te moguću pojavu grešaka u filmu premaza.

7.10.3. Ispitivanja sustava premaza u slanoj komori

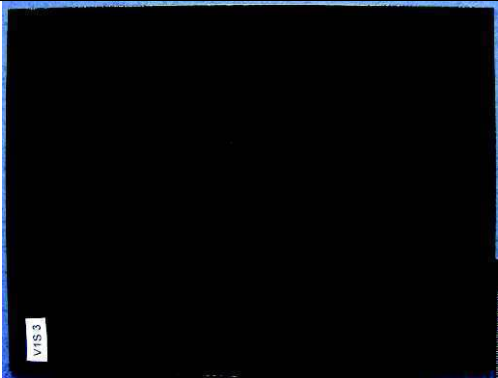

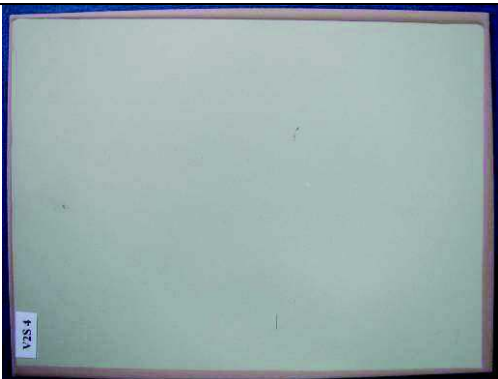
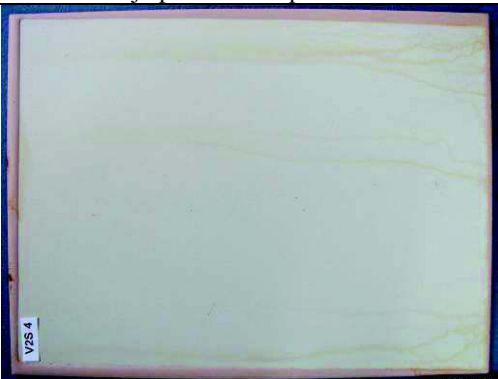
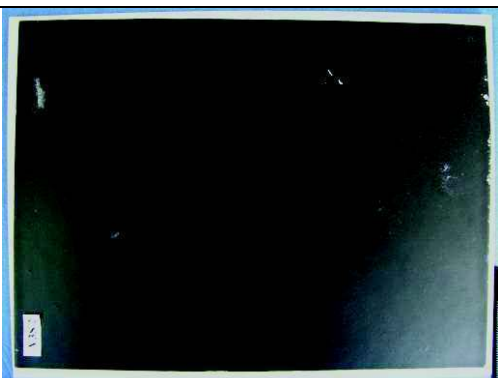

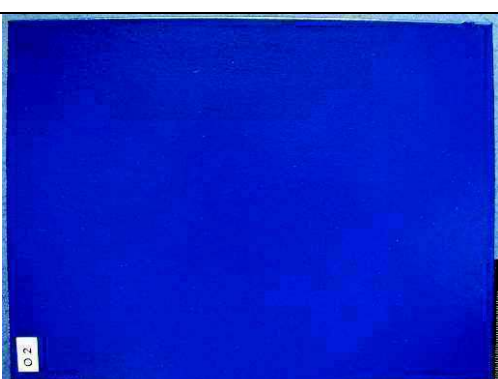

U trajanju od 720 sati u slanoj komori ispitano je 8 uzoraka zaštićenih sustavima premaza. Trajanje ispitivanja od 720 sati izabrano je sukladno normi HRN EN ISO 12944-6, a odgovara zahtjevima zaštite premazima za korozivnost okoliša C5-M i trajnost zaštite od 5 do 15 godina (srednja trajnost, engl. *medium durability*) sukladno normi HRN EN ISO 12944-5. Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza dane su tablicom 85.

Tablica 85. Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza


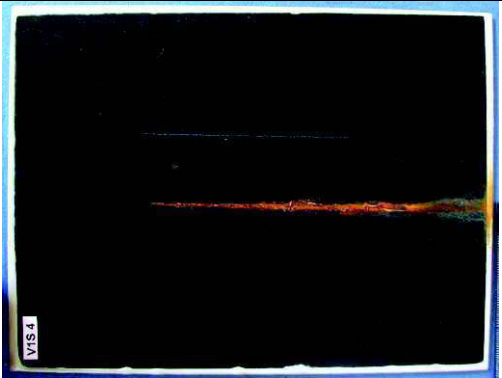

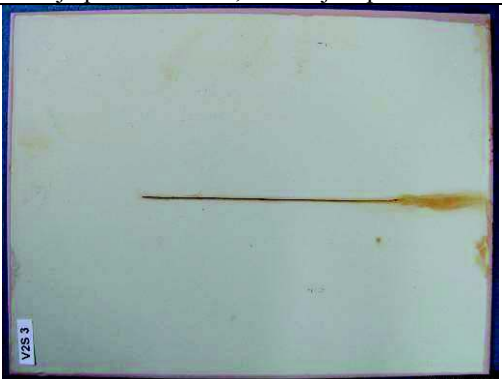
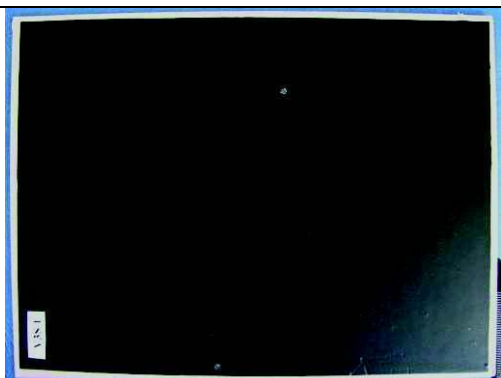
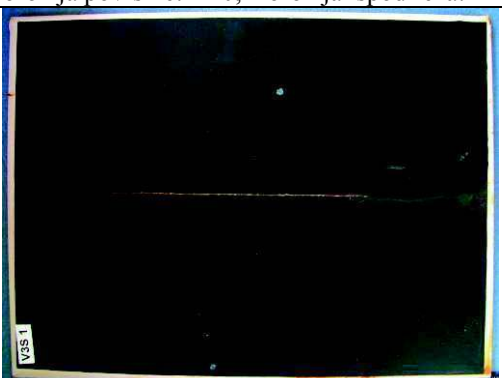
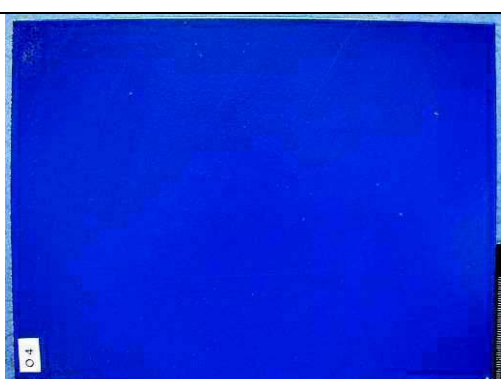

Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1S 3	182	277	300	322
V1S 4	183	277	299	324
V2S 3	239	263	285	307
V2S 4	240	269	297	324
V3S 1	227	266	290	330
V3S 2	228	269	283	296
O 2	193	249	314	385
O 4	195	264	346	392

Prema izmjerenim vrijednostima debljine filma, vidljivo je da su premazi nanoseni u približno jednakoj debljini. Prikaz uzoraka prije i poslije ispitivanja dan je tablicama 86 i 87. Na jedan uzorak po sustavu premaza je neposredno prije stavljanja u komoru napravljen urez kako bi se promatrala jačina širenja korozije ispod premaza.

Tablica 86. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom

Prije ispitivanja	Nakon 720 sati u slanoj komori
	
Uzorak V1S 3 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2S 4 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V3S 2 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak O 2 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Tablica 87. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 720 sati u slanoj komori
	
Uzorak V1S 4 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: D4S2 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak V2S 3 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak V3S 1 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: D4S2 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 2
	
Uzorak O 4 prije ispitivanja u slanoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: D1S2 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 2

Ispitivanjima u slanoj komori je utvrđeno da vodorazrjedivi sustavi premaza i sustav premaza na bazi otpala pokazuju jednaku otpornost na slanu atmosferu. Nakon 720 h izlaganja slanoj mogli nije došlo do mjehuranja premaza i korozije podloge. Ispitivanjima nije uočen veći gubitak prionjivosti ispitanih sustava premaza. Praćenje stanja premaza tijekom i ocjena po završetku ispitivanja dani su tablicom 88.

Tablica 88. Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 720 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon				Ri	Prionjivost
		120 h	240 h	500 h	720 h		
V1S3	300	0	0	0	0	0	0
V2S4	297	0	0	0	0	0	1
V3S2	283	0	0	0	0	0	2
O2	314	0	0	0	0	0	2

Kod ocjene otpornosti zaštitnog premaza na širenje korozije ispod oštećenja (tablica 89), uzorak V2S3 se pokazao kao najpostojaniji. Na uzorku nije uočeno mjehuranje premaza po rezu, a širenje korozije po urezu je minimalno Ri = 1.

Tablica 89. Ocjena korozijske postojanosti premaza s UREZOM nakon 720 sati ispitivanja u slanoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost po rezu nakon 720 h	Ri (po rezu)	Prionjivost
V1S4	299	D4S2	1	0
V2S3	285	0	1	0
V3S1	290	D4S2	2	2
O4	346	D1S2	2	2

Rezultati ispitivanja u slanoj komori kojom se simuliraju uvjeti morskog okoliša ukazuju da se ispitani sustavi premaza mogu primjenjivati u obalnom morskom okruženju.

7.11. Ispitivanja u vlažnoj komori

Ispitivanje u vlažnoj komori je provedeno sukladno normi DIN EN ISO 6270-2. Za ispitivanje je odabrana konstantna klima s kondenziranom destiliranom vodom. Temperatura u komori je iznosila 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka oko 100%, uz orošavanje uzoraka. Korozijski su ispitani premazi nanesceni u nominalnoj debljini, u debelom sloju te sustavi premaza. Korišteni su vodorazrjeđivi premazi od 2 različita proizvođača te premazi na bazi otapala od trećeg proizvođača. Prije nanošenja premaza, površina je pripremljena u kvaliteti Sa 2,5 sukladno normi ISO 8501-1. Nanošenje je izvedeno bezračnim prskanjem. Premazi su sušeni 21 dan nakon čega su 24 sata temperirani na sobnim uvjetima, a potom korozijski ispitani. Slika 140 prikazuje početak ispitivanja u vlažnoj komori.



Vlažna komora u radu



Prikaz uzoraka u komori

Slika 140. Vlažna komora u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB, Zagreb

7.11.1. Premazi nanesceni u nominalnoj debljini

U tablici 90 su dane izmjerene vrijednosti debljina temeljnih slojeva. Uzorak V2T ima i upola manju debljinu u odnosu na uzorke V1T i OT.



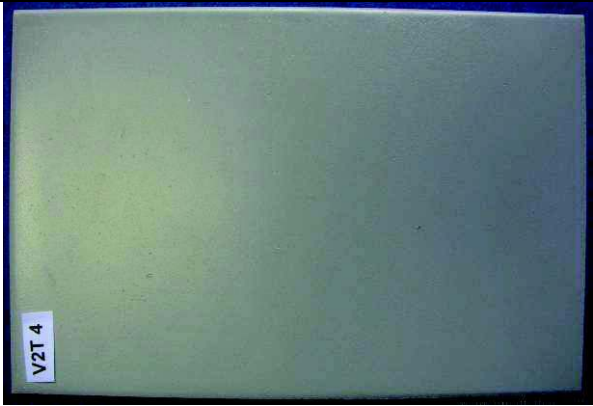

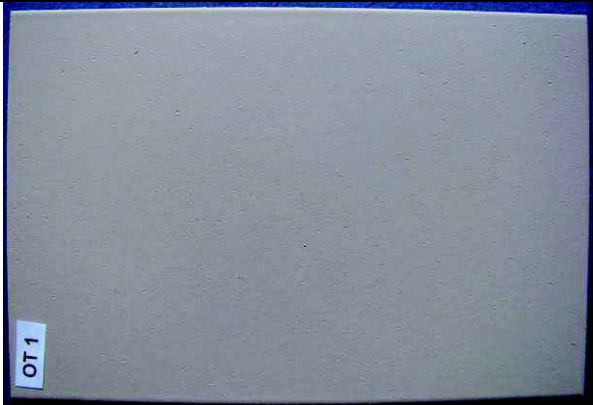
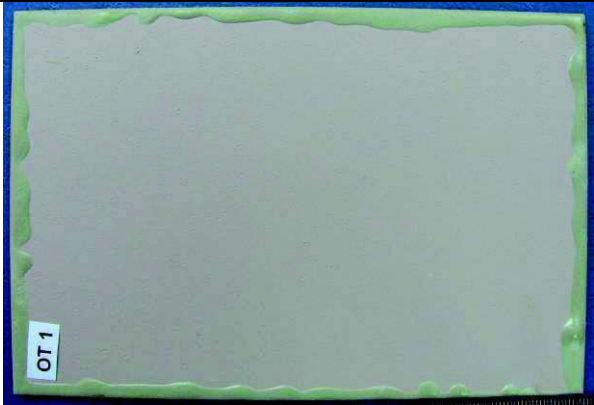
Tablica 90. Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja

Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1T 4	148	70,6	94,7	112
V1T 9	153	122	135	154
V1T 14	158	107	130	161
V2T 4	168	48,8	60,7	76,7
V2T 6	170	44,6	56,8	71,7
V2T 13	177	34,8	48,5	61,8
OT 1	208	88,5	101	114
OT 7	218	118	133	150
OT 13	224	104	120	129





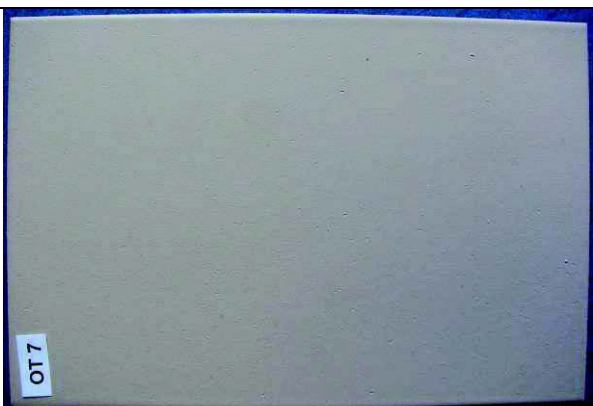

DSF_{min} = Minimalna vrijednost debljine prevlake
DSF_{max} = Maksimalna vrijednost debljine prevlake
DSF_{sred} = Srednja vrijednost debljine prevlake

Prikaz uzoraka prije i poslije 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori dan je tablicama 91-93.



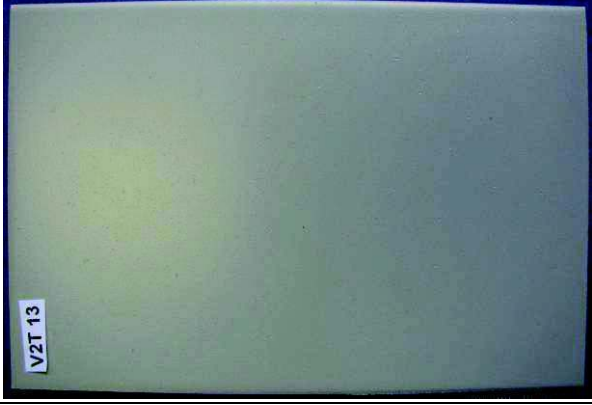


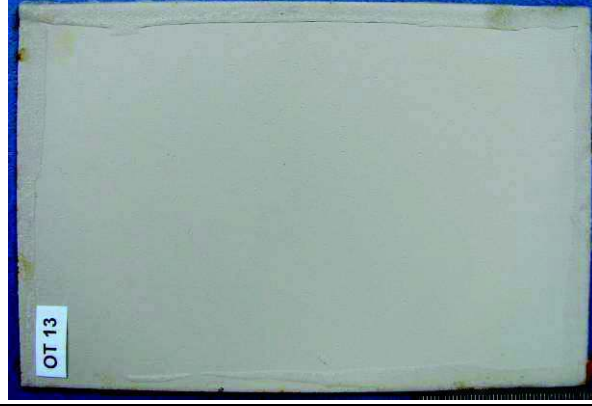
Tablica 91. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori
	
Uzorak V1T 4 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D5S2 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2T 4 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak OT 1 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Tablica 92. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 35 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori
	
Uzorak V1T 9 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D4S3 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2T 6 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D4S2 Korozija površine na premazu: Ri 1
	
Uzorak OT 7 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Tablica 93. Uzorci sušeni 21 dan na temperaturi 5 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori
	
Uzorak V1T 14 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D5S3 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2T 13 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D3S3 Korozija površine na premazu: Ri 1
	
Uzorak OT 13 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Ocjena korozijske postojanosti temeljnih premaza u nominalnoj debljini nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori je dana tablicom 94.

Tablica 94. Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori

T [°C]	Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon			Ri	Prionjivost
			120 h	240 h	500 h		
5	V1T 14	130	0	0	D4S3	0	3
	V2T 13	48,5	0	D3S2	D3S3	1	2
	OT 13	120	0	0	0	0	1
23	V1T 4	94,7	0	D4S2	D5S2	0	1
	V2T 4	60,7	0	0	0	0	1
	OT 1	88,5	0	0	0	0	1
35	V1T 9	135	0	D4S3	D4S3	0	4
	V2T 6	56,8	0	D2S2	D4S2	1	2
	OT 7	133	0	0	0	0	1

Kod promatranja rezultata potrebno je uzeti u obzir da uvjeti ispitivanja u vlažnoj komori odgovaraju stalnoj RV od 100% uz orošavanje uzoraka. U takvim uvjetima došlo je do brzog mjehuranja površine vodorazrjedivih premaza i generalno oni su se pokazali kao neotporni na djelovanje vlažne atmosfere. Jedino uzorak V2T 4 sušen na 23 °C, se pokazao kao postojan. Ispitani temeljni premazi na bazi otapala pokazuju izrazitu otpornost na vlažnu atmosferu, bez obzira na temperature sušenja.

7.11.2. Premazi nanese u debelom sloju







U tablici 95 su prikazane izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nanesenog u debelom sloju. Najmanju debljinu ima premaz V1T.

Tablica 95. Izmjerene vrijednosti debljine temeljnog sloja nakon sušenja

Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1T 4d	163	203	268	324
V2T 4d	255	375	389	401
OT 3d	205	324	374	404
DSF _{min} = Minimalna vrijednost debljine prevlake DSF _{max} = Maksimalna vrijednost debljine prevlake DSF _{sred} = Srednja vrijednost debljine prevlake				

Prikaz uzoraka prije i poslije 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori dan je u tablici 96.

Tablica 96. Uzorci zaštićeni u debelom sloju i sušeni 21 dan na temperaturi 23 °C

Prije ispitivanja	Nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori
 <p>Uzorak V1T 4d prije ispitivanja u vlažnoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: D4S3 Korozija površine na premazu: Ri 0</p>
 <p>Uzorak V2T 4d prije ispitivanja u vlažnoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0</p>
 <p>Uzorak OT 3d prije ispitivanja u vlažnoj komori.</p>	 <p>Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0</p>

Ocjena korozijske postojanosti premaza u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori je dana tablicom 97.

Tablica 97. Ocjena korozijske postojanosti premaza u DEBELOM SLOJU nakon 500 sati ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon			Ri	Prionjivost
		120 h	240 h	500 h		
V1T 4d	268	0	D3S3	D4S3	0	5
V2T 4d	389	0	0	0	0	4
OT 3d	374	0	0	0	0	1

Svojstva otpornosti vodorazrjedivih premaza u vlažnoj komori kod nanošenja u debelom sloju se ne razlikuju u odnosu na uzorke koji su zaštićeni u nominalnoj debljini.

Ispitivanjima u vlažnoj komori dokazana je tvrdnja da su vodorazrjedivi premazi osjetljivi na visoku vlažnost atmosfere. Došlo je do ranog mjehuranja površine, a ispitivanjem prionjivosti i do odvajanja premaza od podloge. Prema rezultatima prikazanih tablicama 94 i 97, ispitani temeljni vodorazrjedivi epoksidni premazi su otporni na uvjete u vlažnoj komori za izlaganje do 120 sati neovisno o temperaturi sušenja premaza. Premaz V2T d u debelom sloju je pokazao postojanost na mjehuranje površine, ali kod ispitivanja je došlo do odvajanja od podloge, zbog čega je i on ocijenjen kao neotporan na vlažnu atmosferu. Za razliku od vodenih premaza, temeljni epoksi premazi na bazi otapala su zadovoljili uvjete ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 500 sati. Pokazuju izvrsnu postojanost na uvjete visoke vlage i orošavanja.

7.11.3. Ispitivanja sustava premaza u vlažnoj komori

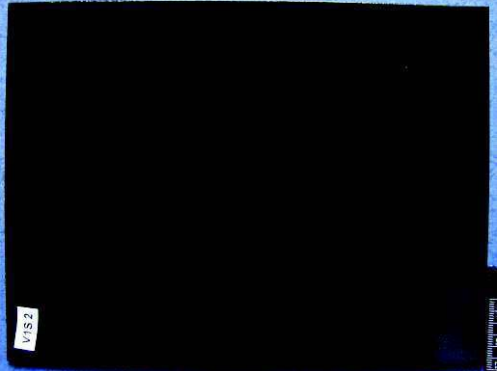
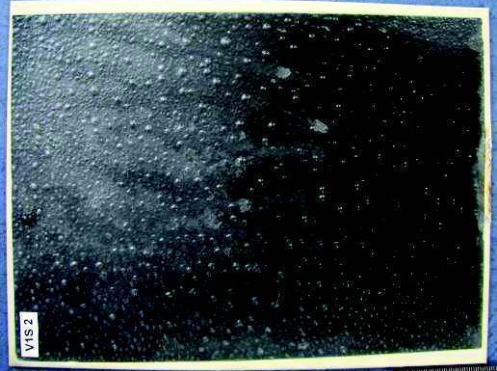


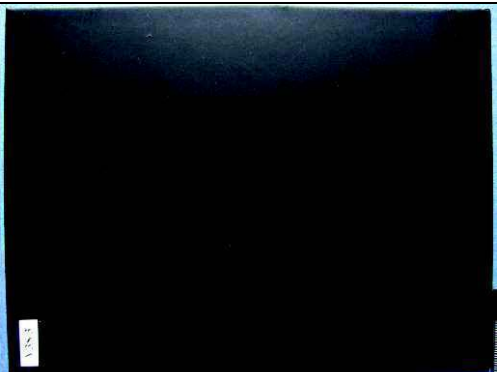

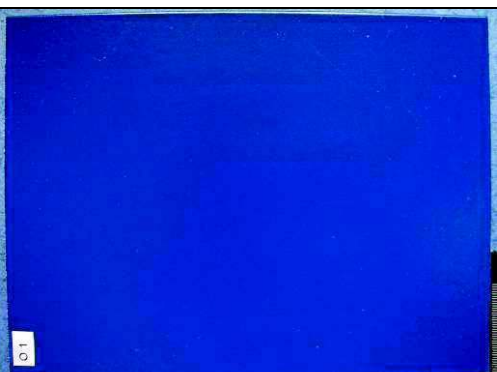
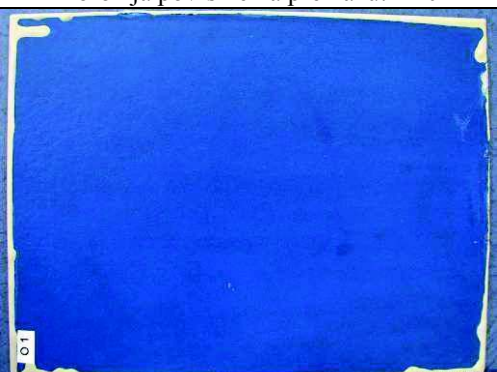
Sustavi premaza ispitani su u vlažnoj komori u trajanju od 720 sati. Ispitano je ukupno 8 uzoraka, odnosno 2 uzorka po sustavu premaza. Tokom ispitivanja periodički su praćene i ocijenjene promjene na premazu sukladno normi HRN EN ISO 4628. Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza dane su tablicom 98.

Tablica 98. Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza

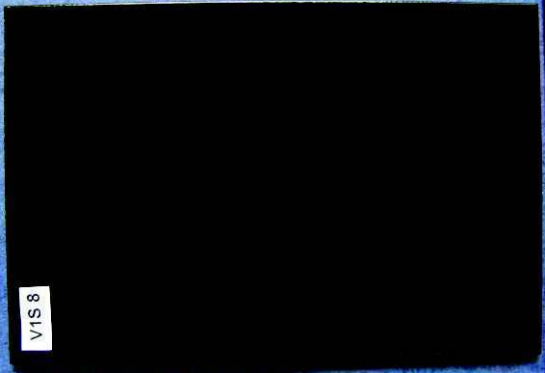
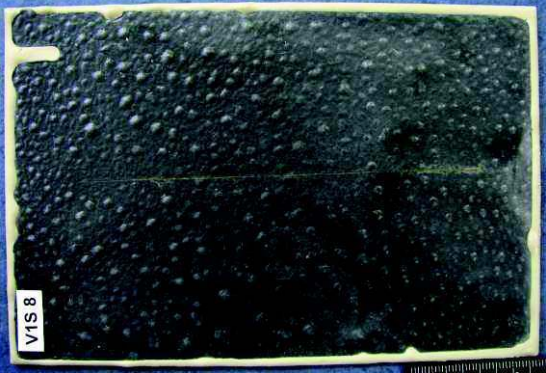

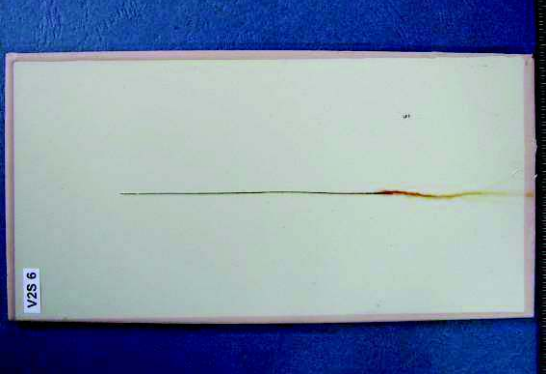
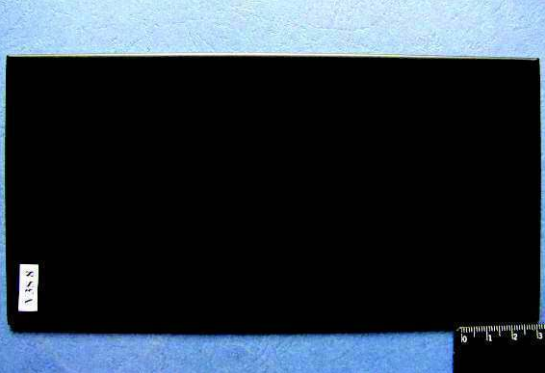
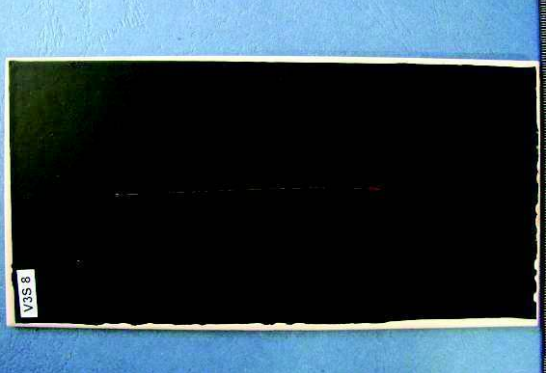
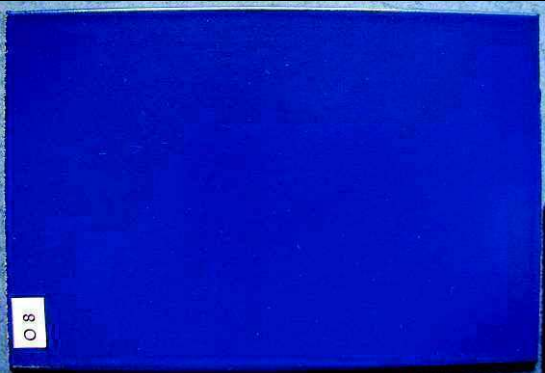
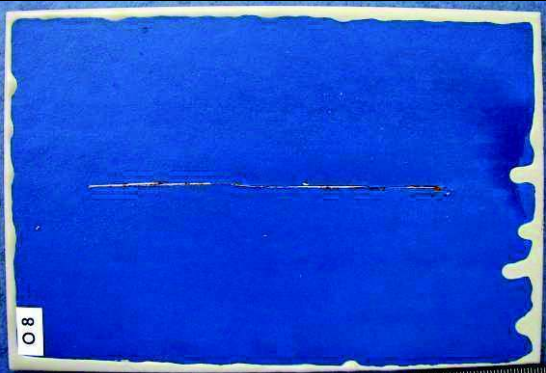
Uzorak	Blok	DSF _{min} [μm]	DSF _{sred} [μm]	DSF _{max} [μm]
V1S 2	181	251	291	327
V1S 8	187	313	348	390
V2S 5	241	247	273	301
V2S 6	242	283	313	346
V3S 3	229	254	272	287
V3S 8	234	317	343	369
O 1	192	246	294	362
O 8	200	259	286	313

Prikaz uzoraka prije i poslije ispitivanja dan je tablicama 99 i 100. Na jedan uzorak po sustavu premaza je neposredno prije stavljanja u komoru napravljen urez kako bi se promatrala jačina širenja korozije ispod premaza. Širenje korozije ispod ureza je po završetku ispitivanja ocijenjeno sukladno normi HRN EN ISO 4628-8.

Tablica 99. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom

Prije ispitivanja	Nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori
	
Uzorak V1S 2 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D4S4 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2S 5 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V3S 3 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak O 1 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Tablica 100. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori
	
Uzorak V1S 8 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: D4S4, Mjehuravost po rezu: D4S4 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak V2S 6 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 0
	
Uzorak V3S 8 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 0
	
Uzorak O 8 prije ispitivanja u vlažnoj komori.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1

Izlaganjem uvjetima vlažne komore, djelom se potvrđuje spoznaja da su vodorazrjedivi premazi osjetljivi na visoku vlažnost atmosfere. Premazni sustav V1 je već nakon 240 h počeo mjehurati, a do kraja ispitivanja mjehuri na premazu su postajali sve veći i većeg intenziteta. S druge strane, ako se promatraju vodorazrjedivi sustavi V2 i V3, a koji su različitog proizvođača od uzorka V1, oni pokazuju izvrsnu postojanost i otpornost, jednaku sustavu premaza na bazi otapala. Ocjena premaza nakon ispitivanja dana je tablicom 101.

Tablica 101. Ocjena korozijske postojanosti premaza nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon				Ri	Prionjivost
		120h	240h	500h	720h		
V1S 2	291	-	-	D3S4	D4S4	0	5
V2S 5	273	-	-	-	-	0	1
V3S 3	272	-	-	-	-	0	1-2
O 1	294	-	-	-	-	0	1

Na dio uzoraka je neposredno prije ispitivanja napravljen urez

Ispitivanja sustava premaza s urezom u vlažnoj komori potvrđuju prije ustavovljenu osjetljivost vodorazrjedivog sustava V1 na atmosferu s visokom vlagom. Uzorak V1S8 je zamjehurao po čitavoj površini, a nakon ispitivanja prionjivosti je došlo u potpunosti do odvajanja premaza od podloge. Ocjena korozijske postojanosti sustava premaza s UREZOM nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori dana je tablicom 102.

Tablica 102. Ocjena korozijske postojanosti sustava premaza s UREZOM nakon 720 sati ispitivanja u vlažnoj komori

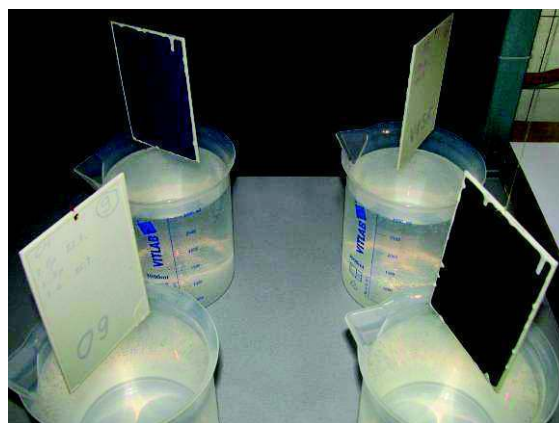
Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost po rezu nakon 720h	Ri (po rezu)	Prionjivost
V1S 8	313	D4S4	1	5
V2S 6	283	0	0	1
V3S 8	317	0	0	1
O 8	259	0	1	1

7.12. Ispitivanja učinkovitosti zaštite premaznog sustava naizmjeničnim uranjanjem

Ispitivanja naizmjeničnim uranjanjem provedena su sukladno normi ASTM G44 u trajanju od 1000 sati. Ciklus ispitivanja se sastojao od 10 minuta uranjanja u 3,5% otopinu NaCl i 50 minuta sušenja na zraku. Uzorci su za ispitivanje zaštićeni troslojnim sustavom premaza prema planu bojenja. Stražnja strana i rubovi uzorka su zaštićeni epoksidnim premazom na bazi otapala kako bi se uklonio utjecaj korozije nezaštićenih površina na rezultate ispitivanja. Za svaki sustav premaza pripremljena su po 2 uzorka, pri čemu je na po jedan uzorak napravljen urez u dužini 100 mm. Dimenzije uzorka su 100x150 mm, a debljina 2,5 mm. Prikaz izvođenja korozijskog ispitivanja uranjanjem dan je slikom 141.



Naprava za ispitivanja naizmjeničnim uranjanjem.



Položaj uzoraka u ciklusu 50 minutnog sušenja na zraku.

Slika 141. Korozijsko ispitivanje uzoraka naizmjeničnim uranjanjem

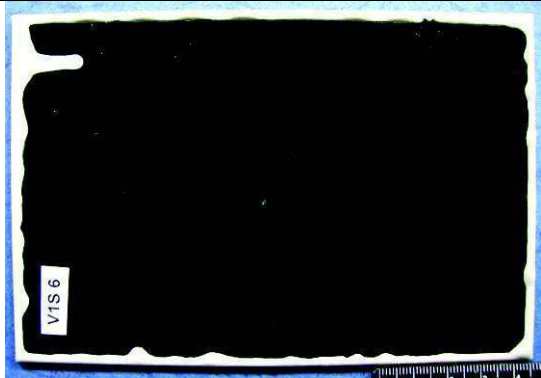
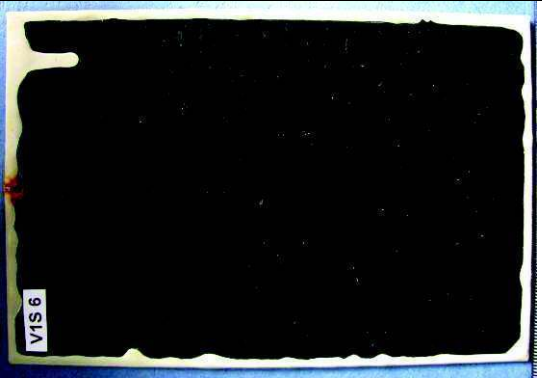




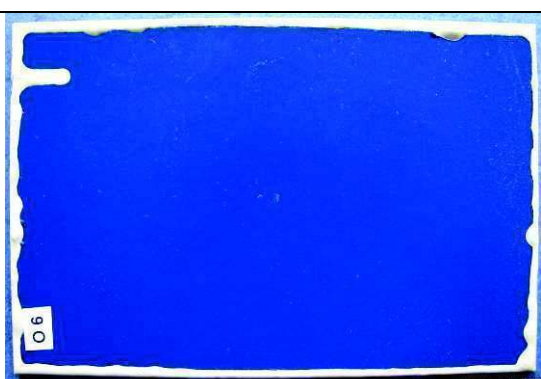

U tablici 103 su prikazane izmjerene debljine suhog filma sustava premaza. Iz aritmetičke sredine izmjerenih vrijednosti DSF_{sred} je vidljivo da su vrijednosti približno jednake.

Tablica 103. Izmjerene vrijednosti debljine sustava premaza

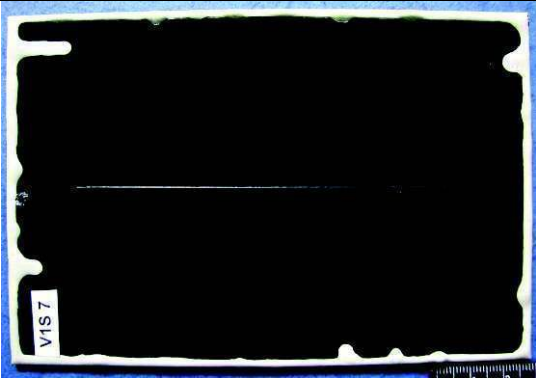
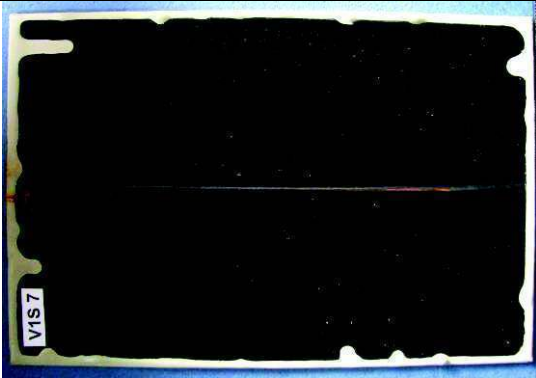
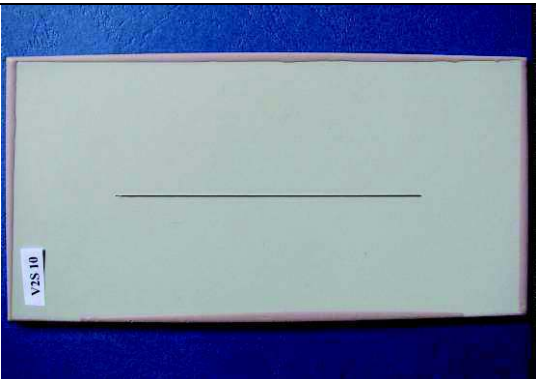
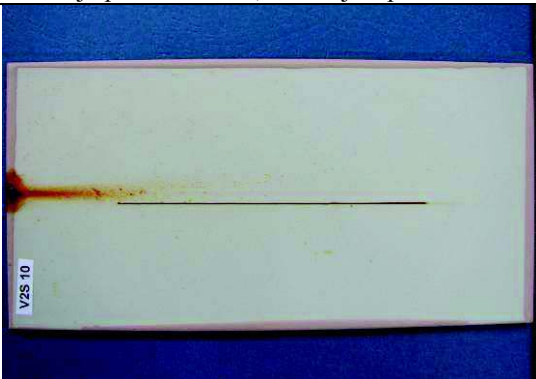

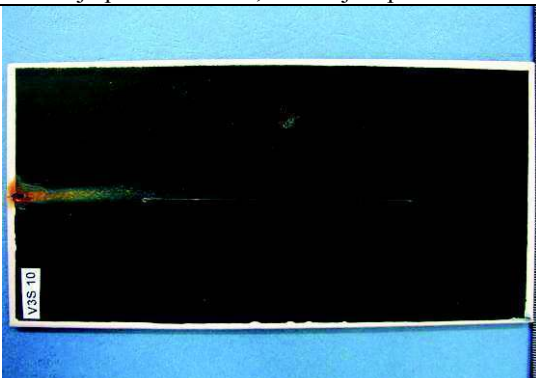
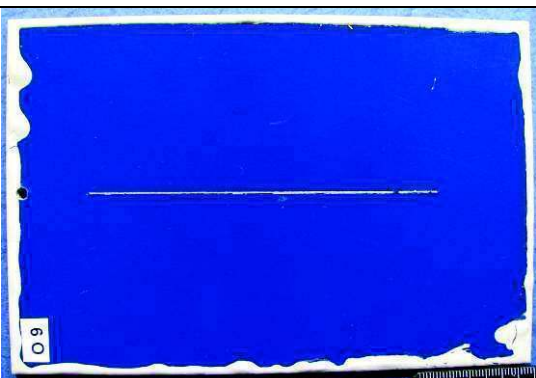
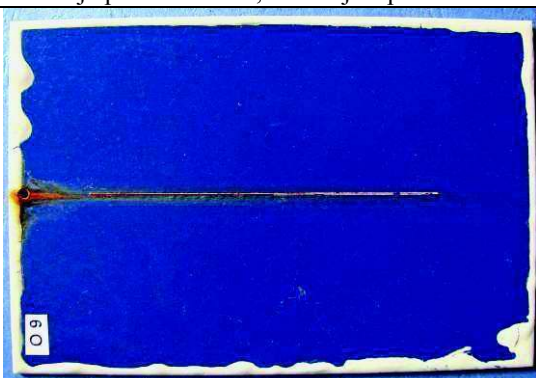
Uzorak	Blok	DSF_{min} [μm]	DSF_{sred} [μm]	DSF_{max} [μm]
V1S 6	185	290	320	360
V1S 7	186	275	326	364
V2S 7	243	304	323	340
V2S 10	246	299	326	355
V3S 9	235	290	324	344
V3S 10	236	319	350	374
O 6	197	270	285	302
O 9	201	294	307	338
V1S 6, V1S 7 – vodorazrjedivi sustav premaza 1; V2S 7, V2S 10 – vodorazrjedivi sustav premaza 2 V3S 9, V3S 10 – vodorazrjedivi sustav premaza 3; O 6, O 9 – sustav premaza na bazi otapala				

Prikaz uzoraka prije i nakon 1000 sati ispitivanja dan je tablicama 104 i 105.

Tablica 104. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom

Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Uzorak V1S 6 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V2S 7 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak V3S 9 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0
	
Uzorak O 6 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0 Korozija površine na premazu: Ri 0

Tablica 105. Uzorci zaštićeni premaznim sustavom (s urezom)

Prije ispitivanja	Nakon ispitivanja
	
Uzorak V1S 7 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak V2S 10 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 1
	
Uzorak V3S 10 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: 0 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 2
	
Uzorak O 9 prije ispitivanja uranjanjem.	Mjehuravost površine: 0, Mjehuravost po rezu: D4S3 Korozija površine: Ri 0, Korozija ispod reza: Ri 2

Analizom rezultata je utvrđeno da svi ispitani premazi pokazuju otpornost kod naizmjeničnog uranjanja u 3,5%-tnu otopinu NaCl u trajanju od 1000 sati. Nije primijećena mjehuravost premaza po površini i korozija podloge. Najpostojaniji se pokazao vodorazrjeđivi sustav premaza V1S. Ocjena uzoraka nakon ispitivanja sukladno normi ISO 4628 dana je tablicom 106.

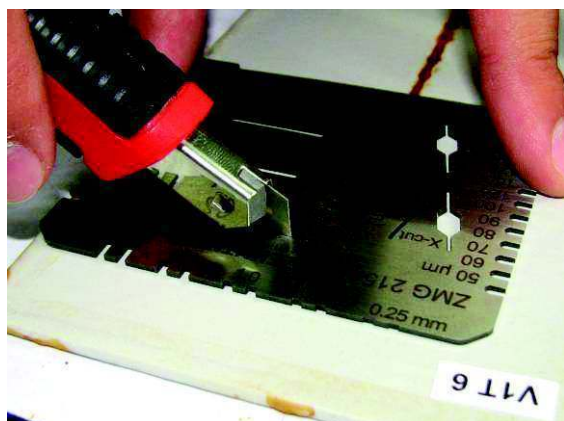
Tablica 106. Ocjena korozijske postojanosti sustava premaza nakon 1000h ispitivanja uranjanjem

Uzorak	DSF _{sred} [μm]	Mjehuravost nakon 1000 h		Ri nakon 1000 h		Prionjivost
		po površini	po urezu	po površini	po urezu	
V1S 6	320	0	-	0	-	0
V1S 7	326	0	0	0	1	0
V2S 7	323	0	-	0	-	0
V2S 10	326	0	0	0	1	0
V3S 9	324	0	-	0	-	1
V3S 10	350	0	0	0	2	1
O 6	285	0	-	0	-	2
O 9	307	0	D4S3	0	2	2

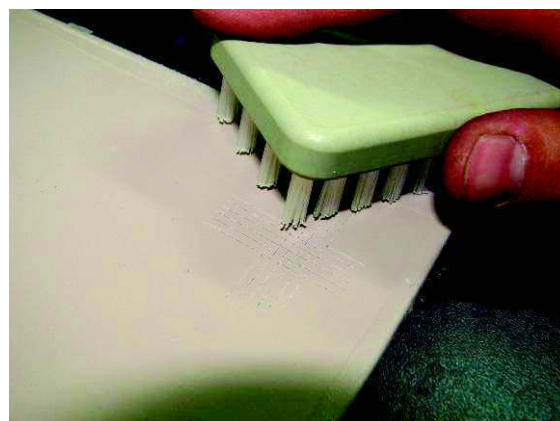
Ciklus močenja i sušenja površine simulira uvjete izlaganja konstrukcija morskoj atmosferi u obalnim područjima. Ispitani sustavi premaza pokazuju postojanost u takvim uvjetima.

7.13. Ispitivanje prionjivosti premaza

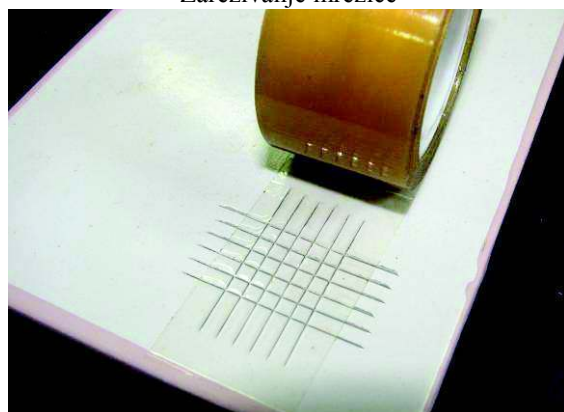
Ispitivanje prionjivosti premaza je provedeno urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409. U premaz se urezala mrežica s razmakom ureza 1, 2 ili 3 mm ovisno o debljini suhog filma premaza (DSF). Prionjivost je jedno od osnovnih svojstva premaza jer direktno utječe na trajnost i kvalitetu njegovog zaštitnog djelovanja na površinu na koju je nanesen. Postupak ispitivanja prionjivosti premaza prikazan je slikom 142.



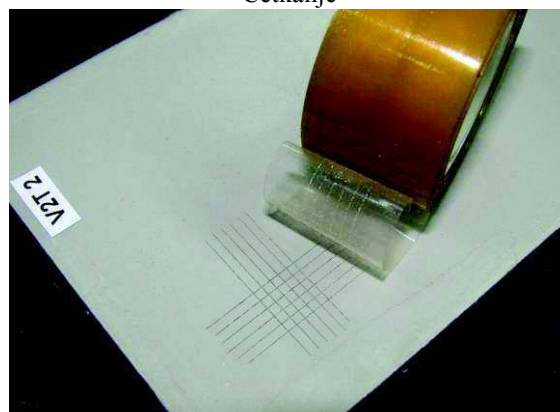
Zarezivanje mrežice



Četkanje



Lijepljenje trake

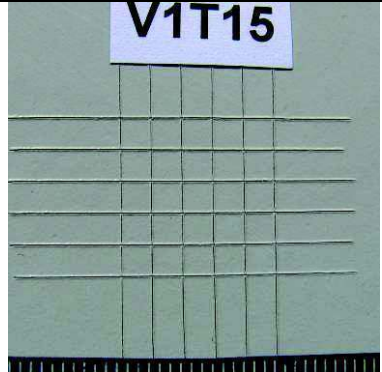
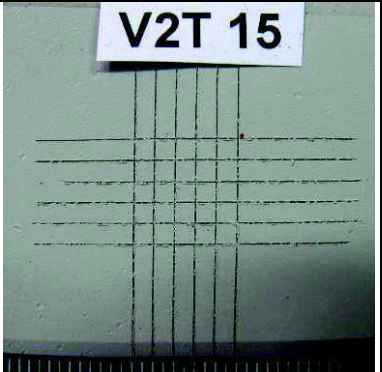
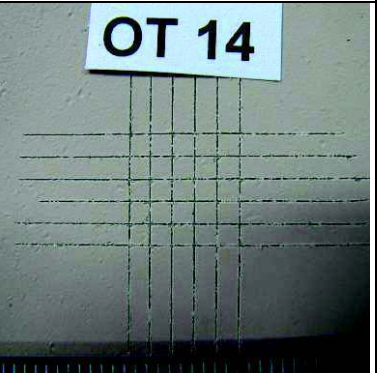
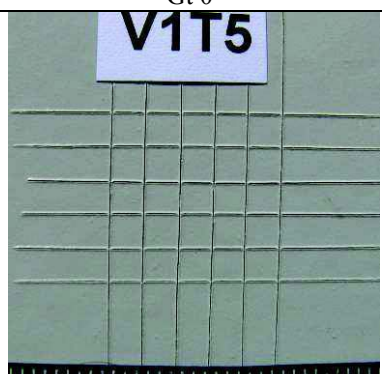
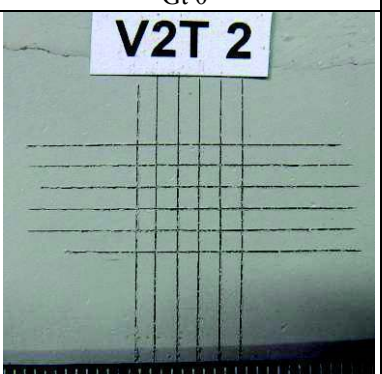
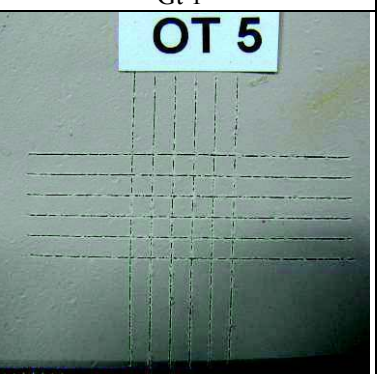
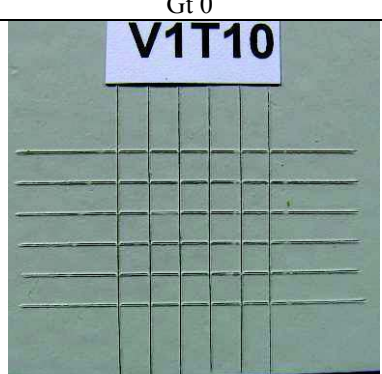
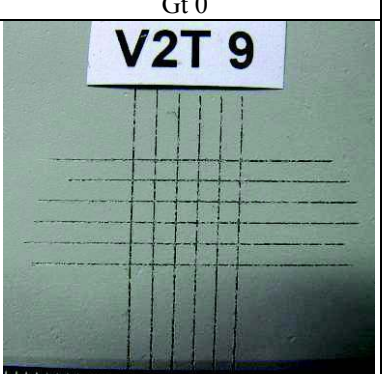
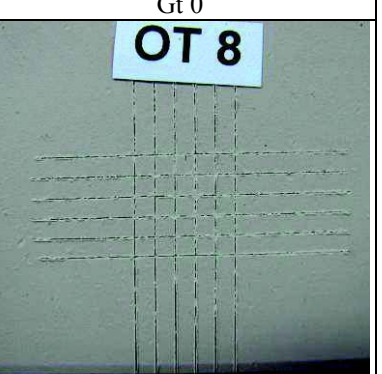


Odljepljivanje

Slika 142. Ispitivanje prionjivosti urezivanjem mrežice

Tablica 107 prikazuje usporedne rezultate prionjivosti temeljnog premaza V1T, V2T i OT koji su sušeni na tri različite temperature 5, 23, 35 °C, prije korozivskih ispitivanja.

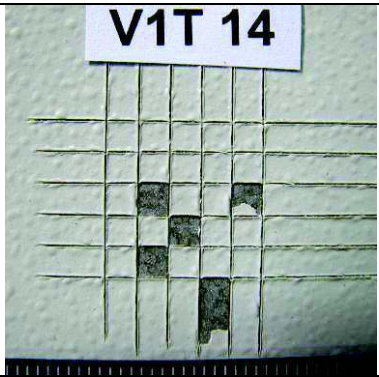
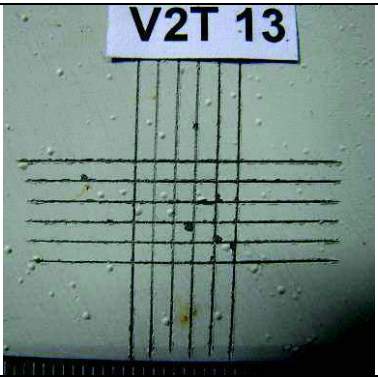
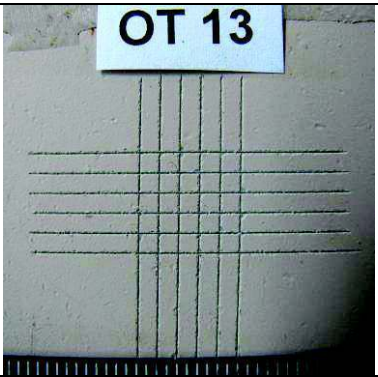
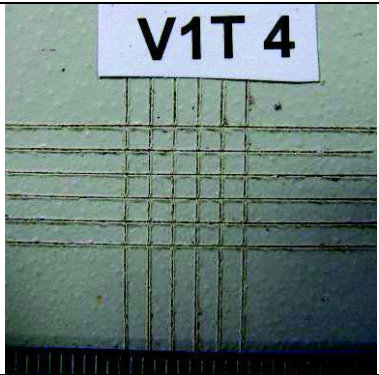
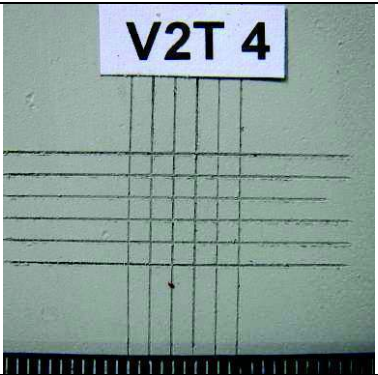
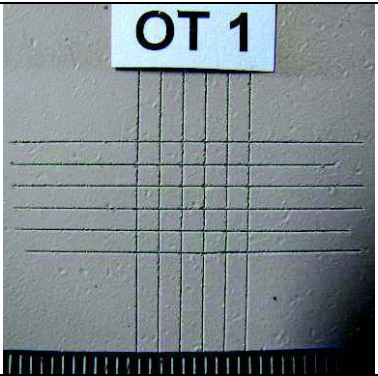
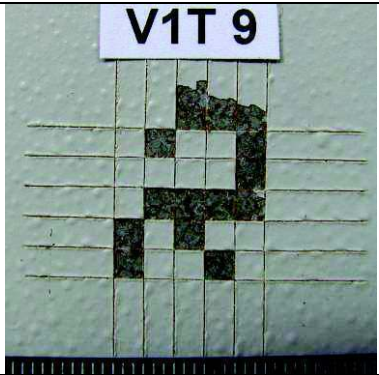
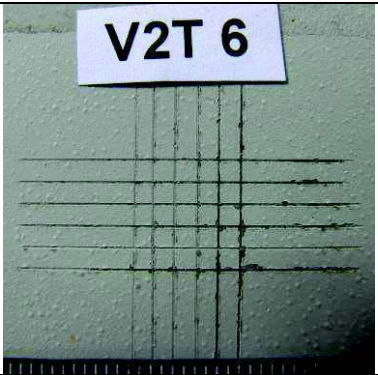
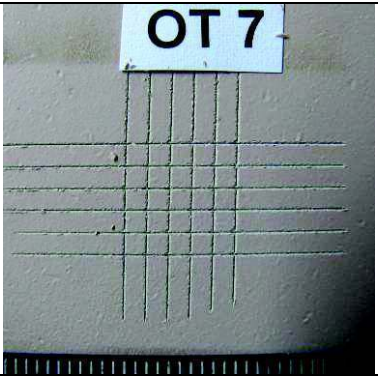
Tablica 107. Rezultati prionjivosti temeljnih premaza prije korozivskih ispitivanja

	V1T	V2T	OT
5 °C	 Gt 0	 Gt 0	 Gt 1
20 °C	 Gt 0	 Gt 0	 Gt 0
35 °C	 Gt 0	 Gt 0	 Gt 0

Ispitani vodorazjedivi premazi i premaz na bazi otapala imaju jednaku početnu prionjivost za sve tri temperature sušenja, a koja je ocjenjena kao Gt 0-1. Dobiveni rezultati udovoljavaju pretpostavki da će nakon korozivskih ispitivanja određena prionjivost biti rezultat djelovanja korozivskog okoliša.

Prikaz prionjivosti temeljnih premaza nakon 500 sati ispitivanja vlažnoj komori dan je tablicom 108.

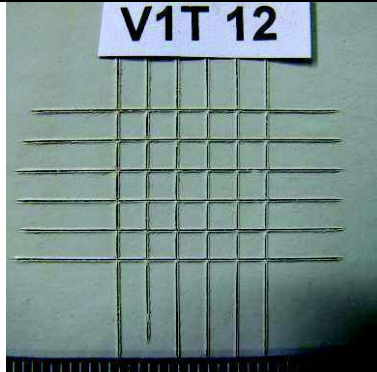
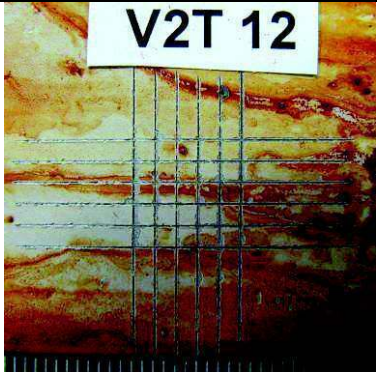
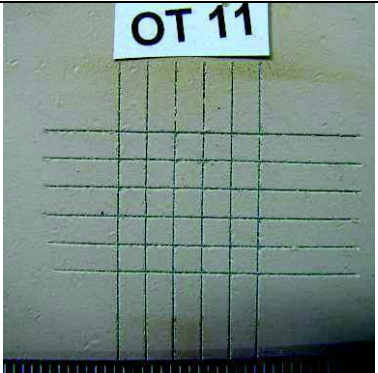
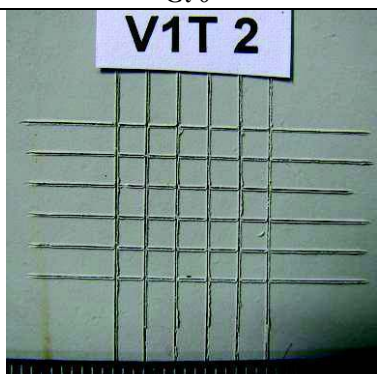
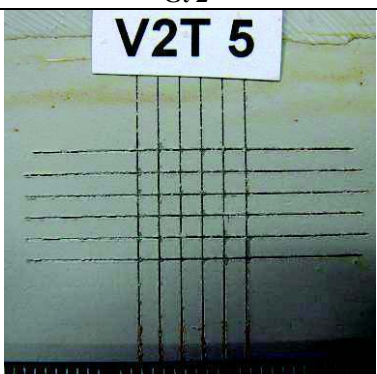
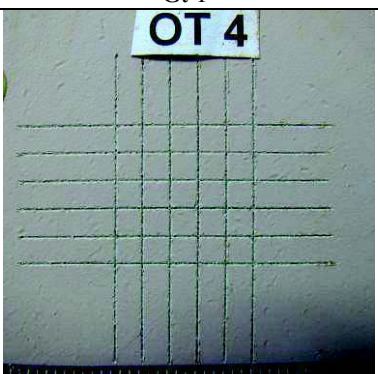
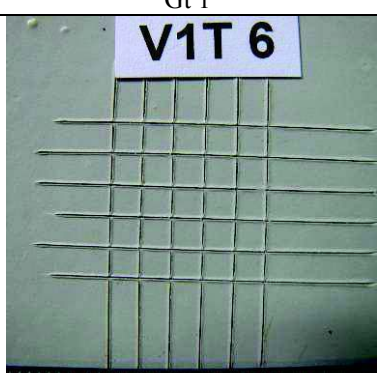
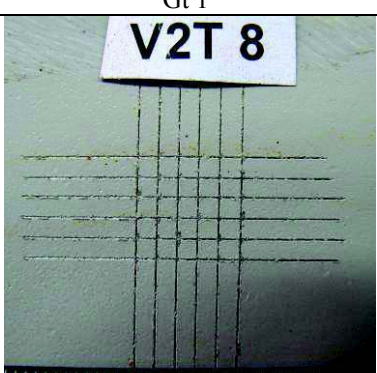
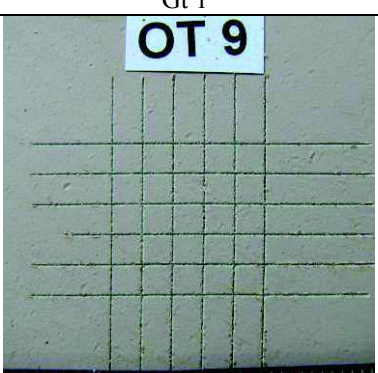
Tablica 108. Rezultati prionjivosti temeljnih premaza nakon 500 h ispitivanja u vlažnoj komori

	V1T V1T 14	V2T V2T 13	OT OT 13
5 °C			
	Gt 3	Gt 2	Gt 1
23 °C			
	Gt 1	Gt 1	Gt 1
35 °C			
	Gt 4	Gt 2	Gt 1

Ispitani vodorazrjedivi premazi pokazuju osjetljivost na vlažnu atmosferu. Jedino kod sušenja na temperaturi 23 °C imaju podjednaku prionjivost kao i premaz na bazi otapala. Premaz na bazi otapala ima jednaka svojstva prijanjanja za sve tri temperature sušenja.

Tablica 109 prikazuje rezultate ispitivanja prionjivosti temeljnih premaza nakon 500 sati ispitivanja u slanoj komori.

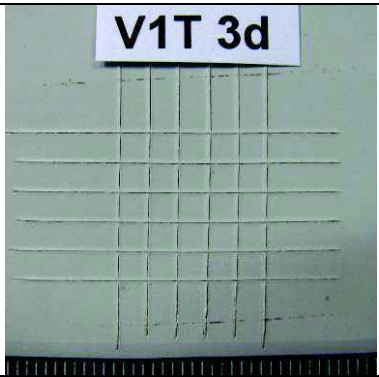
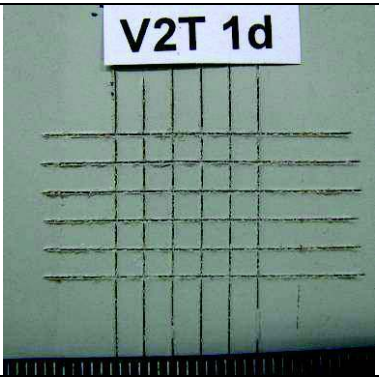
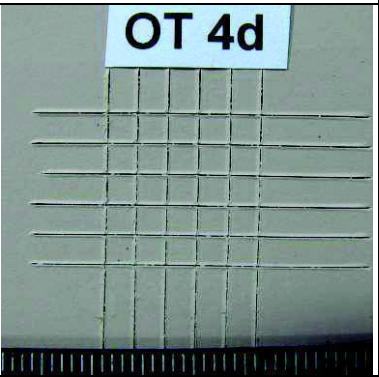
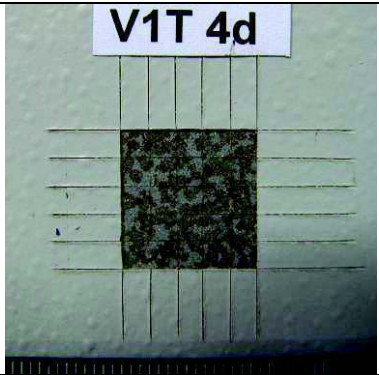
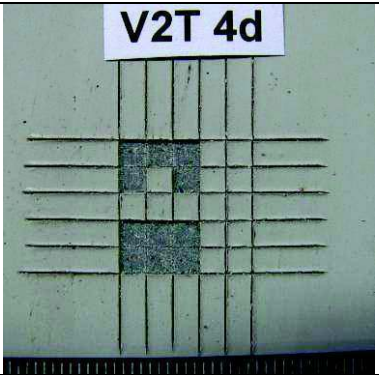
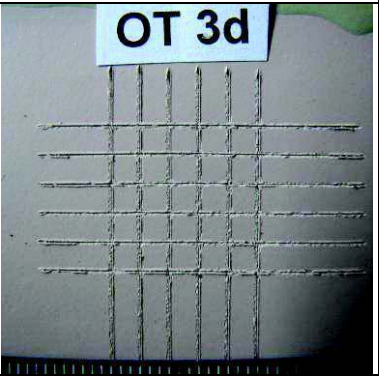
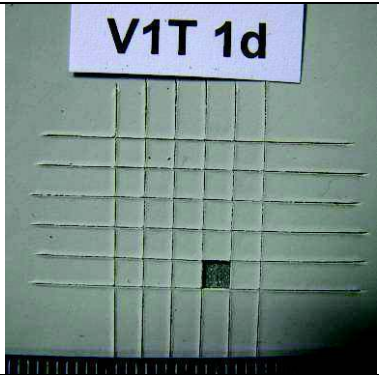
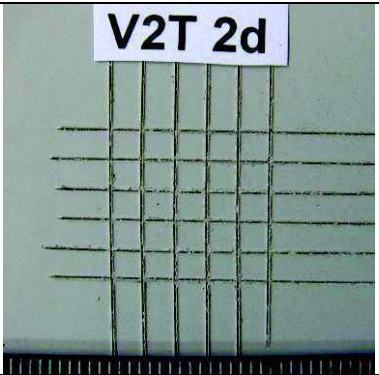
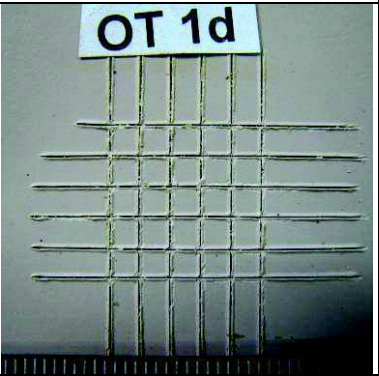
Tablica 109. Rezultati prionjivosti temeljnih premaza nakon 500h ispitivanja u slanoj komori

	V1T	V2T	OT
5 °C			
	Gt 0	Gt 2	Gt 1
20 °C			
	Gt 1	Gt 1	Gt 1
35 °C			
	Gt 0	Gt 1	Gt 0

Kod ispitivanja u slanoj komori rezultati prionjivanja svih ispitanih premaza su dosta slični. Premaz V1T i OT imaju jednake ocjene prionjivosti. Vodorazrjedivi premaz V2T pokazuje najlošija svojstva kod sušenja na 5 °C.

U tablici 110 su dani rezultati ispitivanja prionjivosti prije i nakon korozijskih ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori temeljnih premaza nanesenih u debelom sloju.

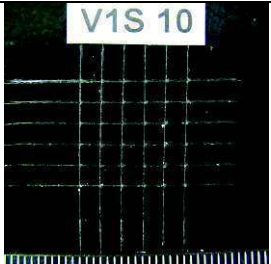
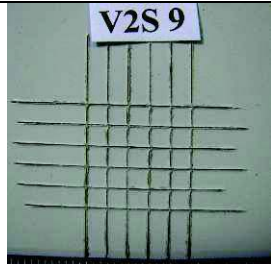
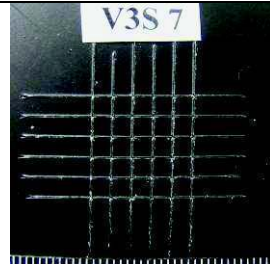
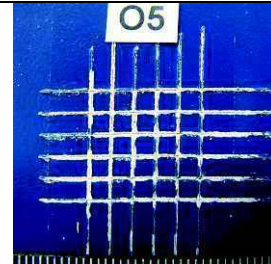

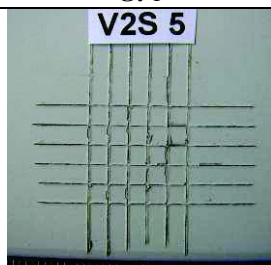
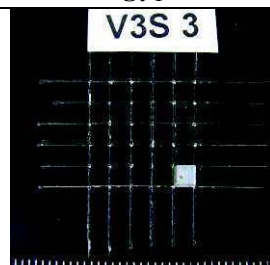
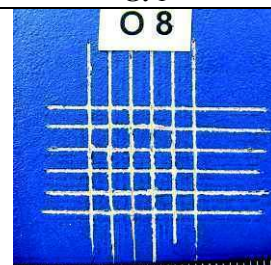

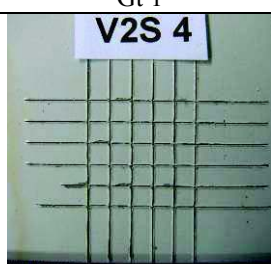
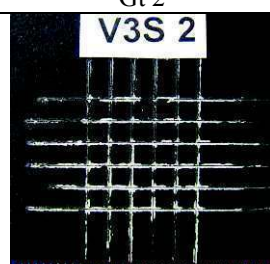
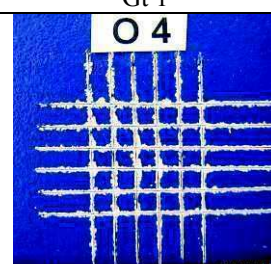
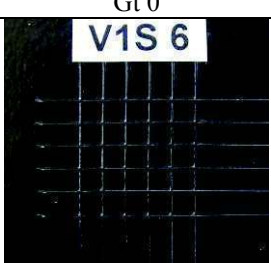
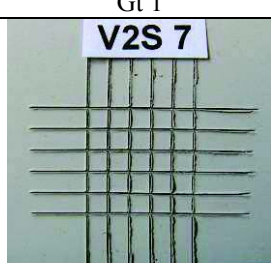
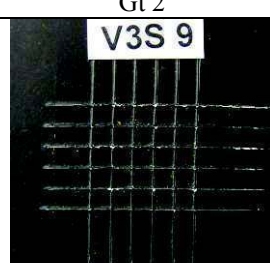
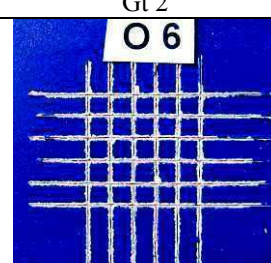
Tablica 110. Rezultati prionjivosti temeljnih premaza u debelom sloju prije i nakon ispitivanja

	V1T	V2T	OT
Prije ispitivanja			
	Gt 0	Gt 1	Gt 0
Nakon 500 h u vlažnoj komori			
	Gt 5	Gt 4	Gt 1
Nakon 500 h u slanoj komori			
	Gt 2	Gt 1	Gt 1

Vodorazrjedivi premazi nanesenih u debelom sloju pokazuju slabija svojstva prionjivosti kod ispitivanja u vlažnoj komori. Dolazi do odvajanja premaza od podloge. Kod ispitivanja u slanoj komori vodorazrjedivi premaz V2T 2d i premaz na bazi otapala OT 1d imaju jednaku prionjivost. Premaz na bazi otapala OT d pokazuje izvrsno prianjanje kod ispitivanja i u vlažnoj i slanoj komori.

Rezultati prionjivosti sustava premaza prije i nakon provedenih korozijskih ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori te testa uranjanjem prikazani su tablicom 111.

Tablica 111. Rezultati prionjivosti sustava premaza prije i nakon ispitivanja

Prije ispitivanja	 Gt 0	 Gt 1	 Gt 1	 Gt 1
720 h u vlažnoj komori	 Gt 5	 Gt 1	 Gt 2	 Gt 1
720 h u slanoj komori	 Gt 0	 Gt 1	 Gt 2	 Gt 2
1000 h uranjanja	 Gt 0	 Gt 1	 Gt 1	 Gt 2

Iz provedenih ispitivanja prionjivosti sustava premaza, vodorazrjedivi sustav V1 se pokazao kao najlošiji u uvjetima vlažne komore pri čemu je došlo do potpunog odvajanja prevlake od podloge. Kao takav, vodorazrjedivi sustav V1 se ne bi trebao dugotrajno koristiti jakim vlažnim okolišima.

8. Analiza rezultata i rasprava

8.1. Utjecaj promjene temperature sušenja na svojstva filma

Istraživanje utjecaja promjene temperature sušenja na svojstva filma je obuhvaćalo periodičko praćenje tvrdoće premaza, mjerenje fizikalnih svojstva premaza prije i nakon korozijskih ispitivanja te eksperimentalna laboratorijska elektrokemijska ispitivanja. Sušenje je trajalo 21 dan, a provodilo se pri tri temperature 5, 23 i 35 °C. Ispitivanja su provedena na temeljnim epoksidnim premazima.

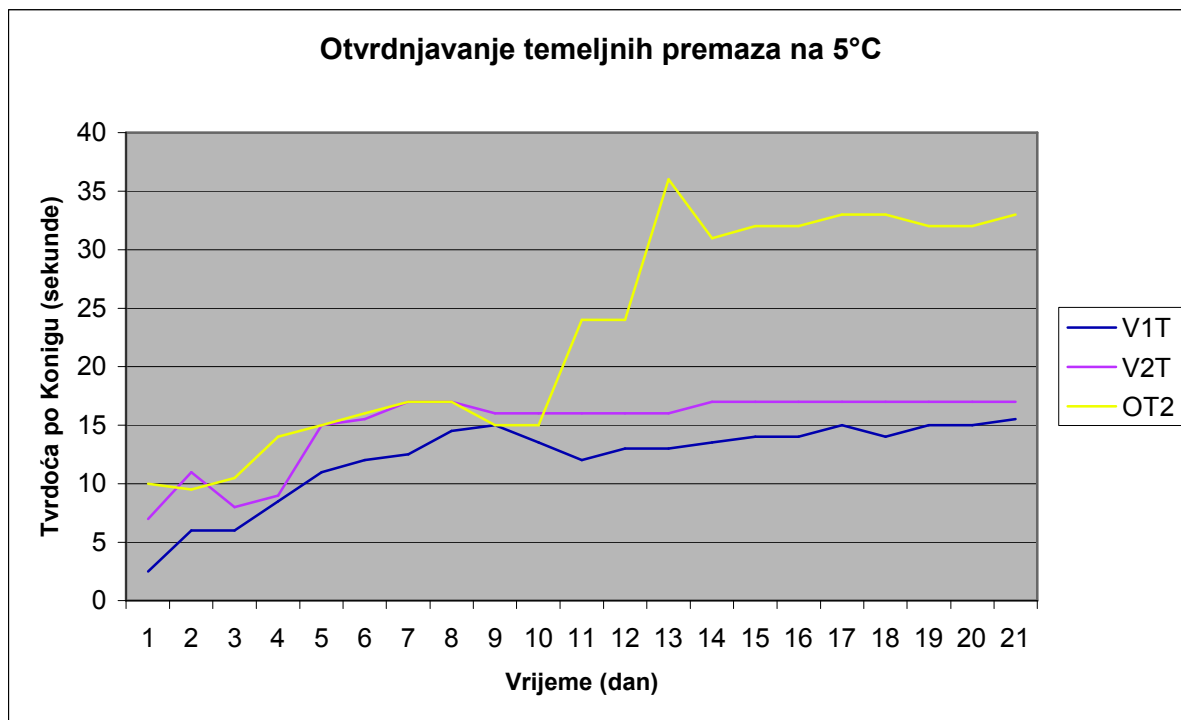
Početna istraživanja su bila usmjerena na što bolje definiranje svojstva premaza ostvarena sušenjem pri različitim temperaturama, a potom na promatranje stabilnosti zaštitnih svojstva premaza uslijed korozijskih ispitivanja.

Za definiranje početnih svojstava premaza periodički se mjerila tvrdoća premaza kroz 21 dan sušenja te su određena fizikalna svojstva premaza nakon 24 sata i 7 dana sušenja na sobnim uvjetima. Po završetku sušenja uslijedila su korozijska ispitivanja kojima je dobiven utjecaj temperature sušenja na trajnost zaštitnih svojstva filma. Dodatno su provedena i elektrokemijska ispitivanja u cilju kvantifikacije zaštitnih svojstva premaza.

8.1.1. Periodičko mjerenje tvrdoće premaza

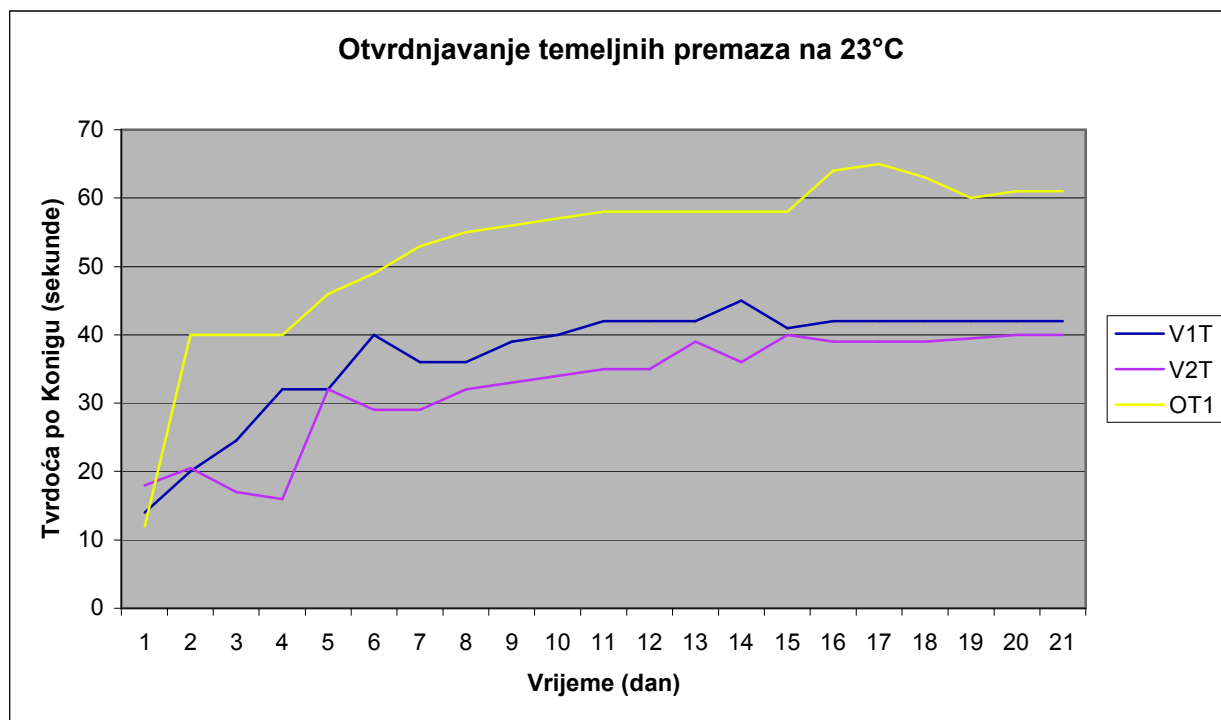
Za analizu otvrdnjavanja istraživanih premaza vršeno je preklapanje dijagrama pojedinačno za svaku temperaturu sušenja. Kod sušenja na temperaturi 5 °C, sa vodorazrjeditivim epoksidnim premazima V1T i V2T usporedno je promatran epoksidni premaz na bazi otapala OT2 koji otvrdnjava dodatkom niskotemperaturnog otvrdnjivača, jer se u praksi kao takav i koristi. Za analizu otvrdnjavanja premaza na višim temperaturama promatran je premaz OT1 otvrdnjen uz primjenu standardnog otvrdnjivača. Rezultati promjene tvrdoće premaza za temperature sušenja 5, 23 i 35 °C dani su slikama 143 do 145.

Slika 143 grafički prikazuje otvrdnjavanje temeljnih epoksidnih premaza pri temperaturi sušenja od 5 °C. Do 10-og dana sušenja vodorazrjeditivi premazi V1T, V2T i premazi na bazi otapala OT2 pokazuju slične karakteristike otvrdnjavanja. Nakon 11-tog dana tvrdoća premaza na bazi otapala naglo raste i do kraja sušenja postiže vrijednost duplo veću u odnosu na tvrdoću ispitanih vodorazrjeditivih premaza.



Slika 143. Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 5 °C

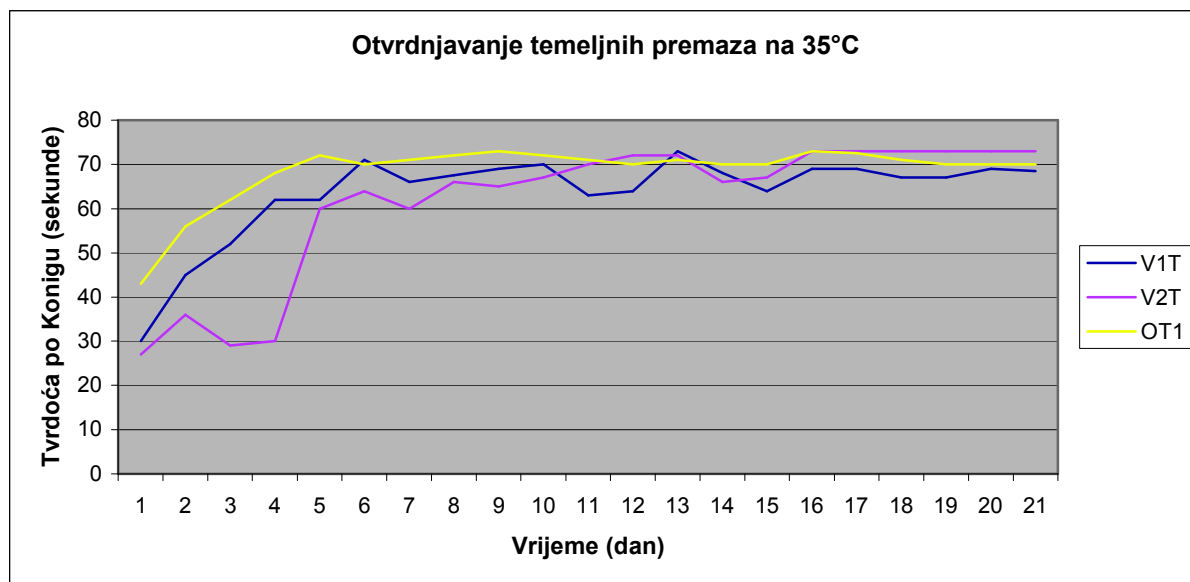
Kod sušenja premaza pri sobnim uvjetima $T = 23\text{ °C}$ i $RV = 55\%$, ispitani vodorazrjedivi premazi i premaz na bazi otapala pokazuju podjednaku brzinu otvrdnjavanja, ali premaz na bazi otapala postiže veću konačnu tvrdoću (slika 144).



Slika 144. Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 23 °C

Iz grafičkih prikaza slikama 143 i 144 je vidljivo da premazi na bazi otapala pokazuju bolja svojstva otvrdnjavanja na nižim temperaturama u odnosu na vodorazrjedive premaze.

Kod sušenja pri temperaturi od 35 °C (slika 145), svi ispitani premazi pokazuju slične vrijednosti konačne tvrdoće. Brzina otvrdnjavanja premaza je također podjednaka.



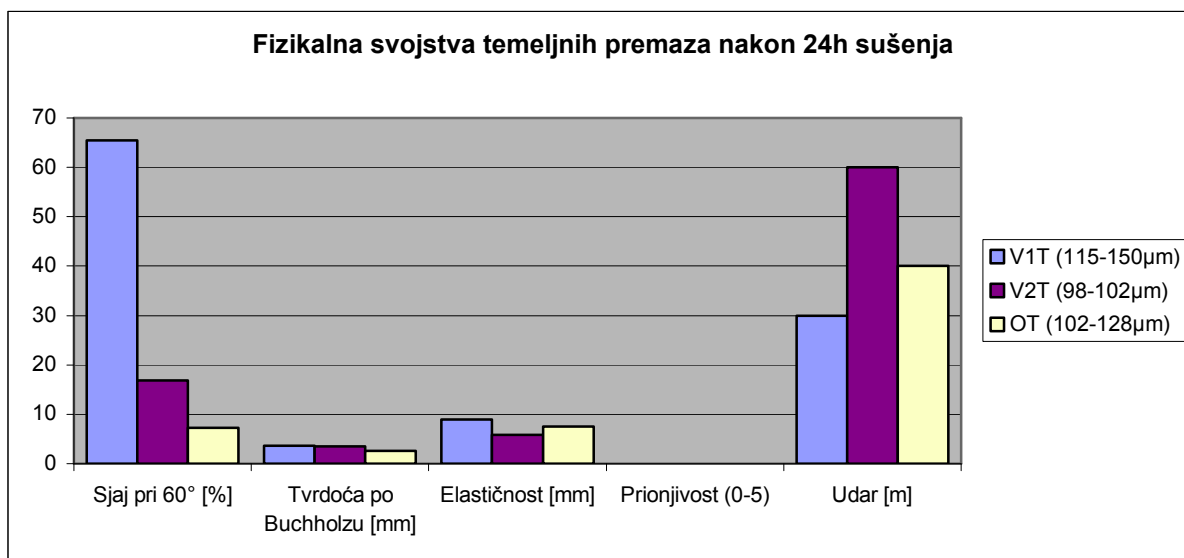
Slika 145. Otvrdnjavanje temeljnih premaza pri 35 °C

Praćenjem tvrdoće premaza kroz 21 dan sušenja dobiven je utjecaj različite temperature na brzinu otvrdnjavanja premaza. Iz usporednih rezultata mjerenja tvrdoće utvrđeno je da premazi na bazi otapala pri temperaturama 5 i 23 °C pokazuju bolja svojstva otvrdnjavanja, dok je na temperaturi sušenja od 35 °C otvrdnjavanje premaza podjednako.

Dobivenim spoznajama iz promatranja ponašanja otvrdnjavanja premaza kod različitih temperatura dobivene su osnovne smjernice za rad s vodorazrjedivim premazima kako bi se postigla svojstva zaštite jednaka kao kod primjene sadašnjih klasičnih premaza na bazi otapala. Od velike je važnosti kod rada u zimskim uvjetima, nakon premazivanja konstrukciju zadržati u radionici bar 24 sata kako bi vodorazrjedivi premazi dovoljno posušili za manipulaciju, jer se na taj način skрати vrijeme sušenja premaza za 7 dana. Nakon 24 sata sušenja u radionici ili hali za bojenje, konstrukciju moguće izložiti niskim temperaturama. S druge strane, kod rada u ljetnim uvjetima, nema razlike u otvrdnjavanju premaza na bazi otapala i vodorazrjedivih premaza.

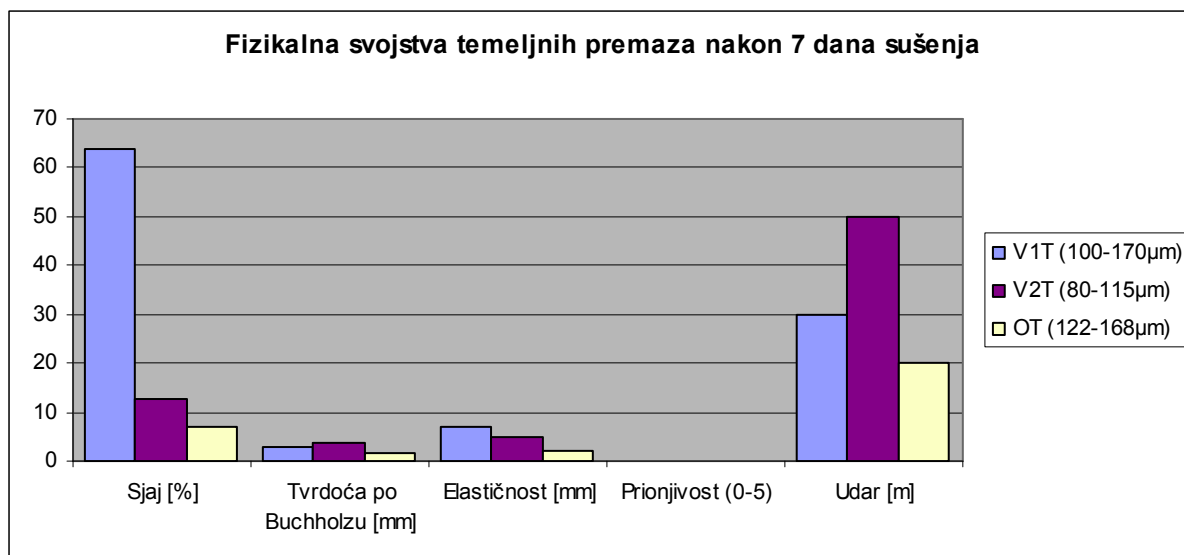
8.1.2. Fizikalna svojstva premaza

Kako bi se što bolje definiralo ponašanje premaza kod otvrdnjavanja na sobnim uvjetima, mjerena su fizikalna svojstva premaza. Ispitivanje je provedeno nakon 24 sata te nakon 7 dana sušenja na sobnim uvjetima 23 ± 2 °C i RV $55 \pm 5\%$. Iz rezultata ispitivanja fizikalnih svojstva premaza nakon 24 sata sušenja (slika 146) je vidljivo da epoksi premaz na bazi otapala ima veću tvrdoću od vodorazrjedivih epoksidinih premaza. Prionjivost i otpornost na udar su približno jednakih vrijednosti.



Slika 146. Fizikalna svojstva temeljnih premaza nakon 24 sata sušenja

Nakon 7 dana sušenja, premaz na bazi otapala postaje previše tvrd te mu elastičnost i otpornost na udar znatno opadaju. Vodorazrjedivi epoksidni premazi zadržavaju podjednaka svojstva (slika 147).



Slika 147. Fizikalna svojstva temeljnih premaza nakon 7 dana sušenja

8.1.3. Korozijska svojstva premaza

Iz provedenih ispitivanja je vidljivo da neotpornost premaza na djelovanje slane ili vlažne komore rezultira mjehuranjem i korozijom ispod premaza, a što za posljedicu ima naknadno odvajanje prevlake. U tablici 112 su dani rezultati ispitivanja premaza u komorama prema trajnosti premaza bez pojave oštećenja filma.

Tablica 112. Analiza ispitivanja temeljnih premaza u slanoj i vlažnoj komori

Uzorak	T [°C]	Slana komora			Vlažna komora	
		Trajnost	Prionjivost	Ri (po rezu)	Trajnost	Prionjivost
V1T	5	500	0	3	240	3
	23	120 ^t	1	1	120 ^t	2
	35	500	1	2	120	1
V2T	5	0 ^t	2	8	120 ^t	1
	23	0	1	2	500	1
	35	120	1	1	120	1
OT	5	500	1	9	500	4
	23	240 ^t	1	1	500 ^t	2
	35	500	0	2	500	1

^t – oznaka za premaz s minimalnom debljinom suhog filma

Za analizu rezultata ispitivanja u slanoj komori promatrana su tri parametra, to su trajnost do pojave mjehuranja površine, prionjivost premaza nakon ispitivanja te širenje korozije ispod premaza na mjestu ureza.

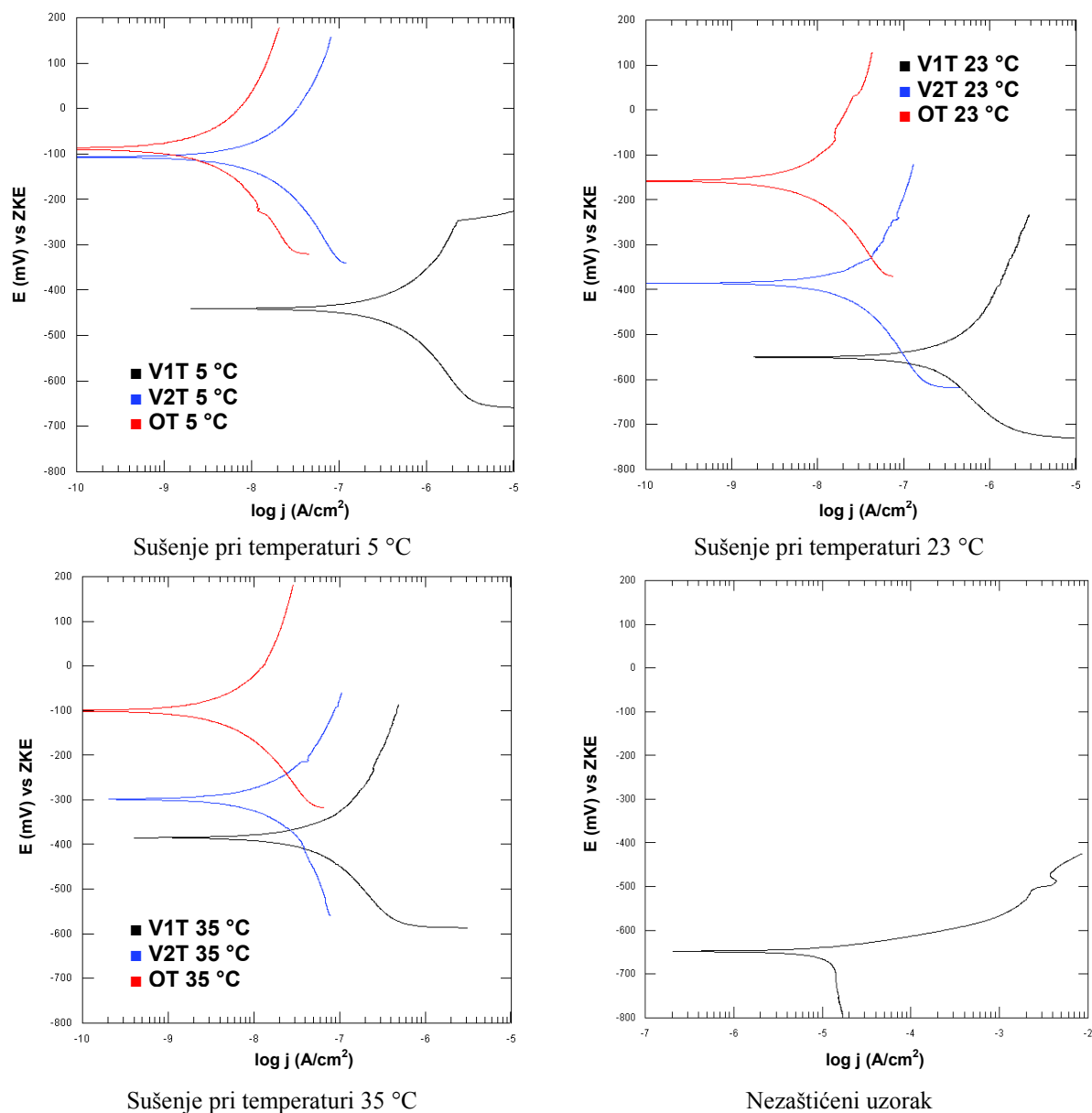
Iz dobivenih rezultata ispitivanja u slanoj komori je vidljivo da vodorazrjedivi premazi i na donjoj graničnoj temperaturi 5 °C pružaju odgovarajuću zaštitu. Zaštitna svojstva premaza V1T i premaza na bazi otapala OT sušenih na 5 °C, kod ispitivanja u slanoj komori su podjednaka.

Rezultati ispitivanja u vlažnoj komori sagledani su prema trajnosti bez pojave oštećenja te prionjivosti premaza nakon ispitivanja. Analizom rezultata može se zaključiti da vodorazrjedivi epoksidni premazi nisu otporni na dugotrajno izlaganje vlažnoj atmosferi. U vlažnim uvjetima, premazi na bazi otapala pokazuju izvrsnu postojanost i bolja zaštitna svojstva u odnosu na vodorazrjedive premaze.

Vrijedna spoznaja otkrivena kod ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori je utjecaj debljine filma na zaštitna svojstva premaza. U tablici 112 oznaka xxx^{tt} uz vrijeme u kojemu premazi još uvijek pružaju zaštitnu funkciju bez pojave defekata u filmu, označava premaz s najmanjom debljinom. Uzimajući tu činjenicu u obzir za zaključiti je da **debljina filma ima ključni utjecaj na zaštitna svojstva premaza.**

8.1.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja

Slika 148 prikazuje preklopljene polarizacijske krivulje temeljnih premaza za svaku temperaturu sušenja posebno te snimljenu karakteristiku nezaštićenog uzorka.



Slika 148. Temeljni premazi sušeni pri temperaturama 5, 23 i 35 °C

Iz usporedne analize polarizacijskih krivulja, vodorazrjedivi premaz V1T pokazuje najslabija zaštitna svojstva za sve temperature sušenja, što je vidljivo po pomaku Tafelovih krivulja prema potencijalu nezaštićenog čelika te prema većim vrijednostima gustoće korozijske struje.

Vodorazrjedivi premaz V2T pokazuje bolja svojstva zaštite od premaza V1T, ali lošija u odnosu na premaz na bazi otapala. Pri temperaturi sušenja 5 °C, premaz V2T ima najbolja svojstva zaštite, koja se mogu izjednačiti s premazom na bazi otapala OT.

Premaz na bazi otapala pokazuje jednaku korozijsku postojanost pri svim temperaturama sušenja 5, 23, 35 °C. Gustoća korozijske struje se s vremenom ispitivanja neznatno mijenja što ukazuje na stabilnost premaza OT na djelovanje slane otopine. Zbog dokazane postojanosti, epoksidni premaz na bazi otapala može se primijeniti u morskoj vodi za zaštitu uronjenih konstrukcija.

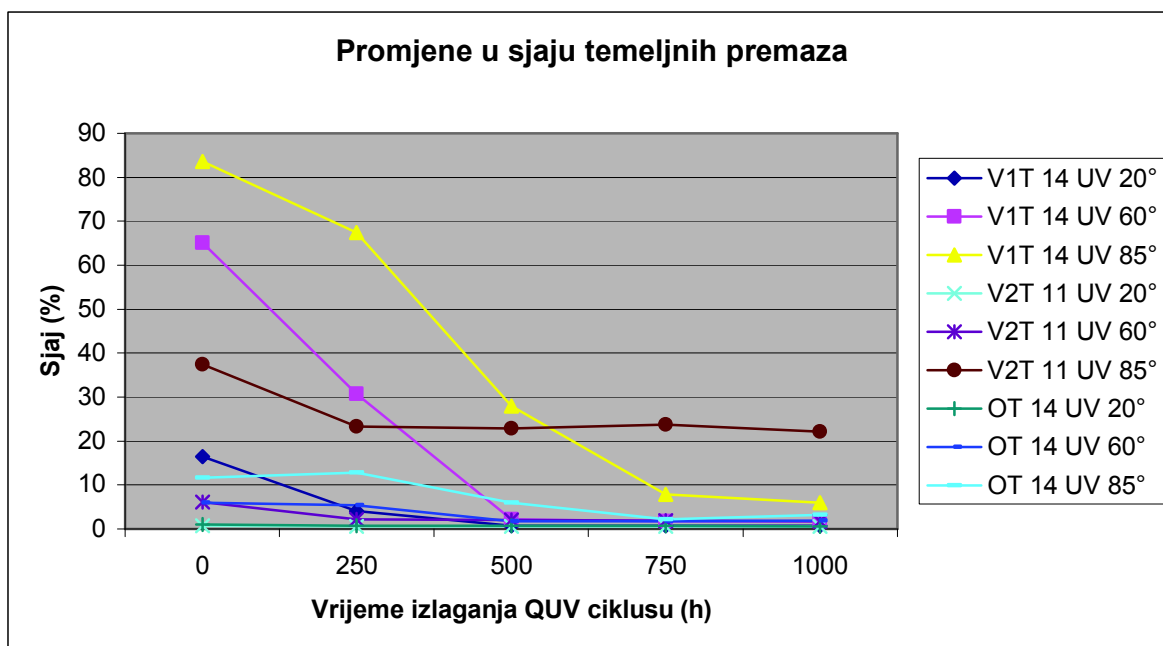
Iz provedenih DC ispitivanja može se zaključiti da premazi na bazi otapala generalno pokazuju bolja zaštitna svojstva u odnosu na vodorazrjedive premaze kod ispitivanja u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Svi ispitani premazi pokazuju zaštitno djelovanje u odnosu na nezaštićeni uzorak.

8.1.5. Rezultati EIS ispitivanja

EIS ispitivanjima su potvrđeni zaključci doneseni snimanjem polarizacijskih krivulja. Za sve 3 temperature sušenja, premaz na bazi otapala pokazuje stabilnost na djelovanje 3,5%-tne otopine NaCl. Vodorazrjedivi premaz V2T sušen pri 23 °C ima najveći otpor, ali i veću debljinu u odnosu na uzorke sušene pri 5 i 35 °C. Kao najlošiji se pokazao vodorazrjedivi temeljni premaz V1T. Još jednom je dokazan presudan utjecaj debljine filma na zaštitnu funkciju premaza.

8.1.6. Postojanost premaza na djelovanje UV svjetla

Postojanost na djelovanje UV svjetla određena je ispitivanjem premaza u QUV komori u trajanju od 1000 sati. Rezultati ispitivanja promjene sjaja premaza dani su grafički slikom 149.



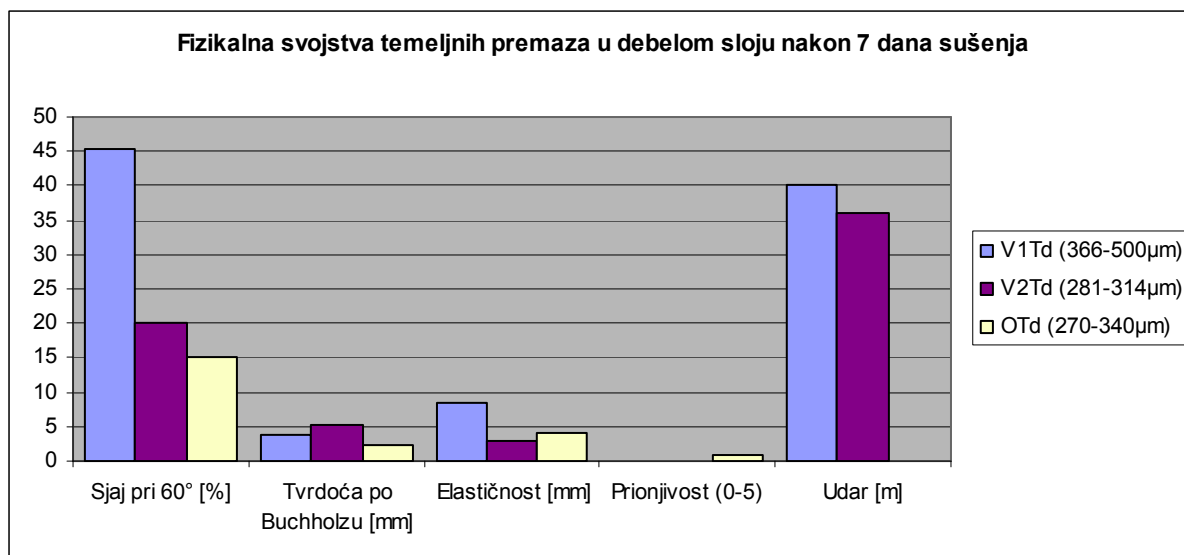
Slika 149. Promjene u sjaju temeljnih epoksidnih premaza

Uzorak V1T 14 prikazuje puno veće početne vrijednosti sjaja premaza u odnosu na premaz V2T 11 i OT 14. Nakon 750 sati izlaganja QUV ciklusu sjaj premaza V1T 14 dostiže minimalnu vrijednost i koja se održava do kraja ispitivanja. Ispitani temeljni premaz na bazi otpala ima manji sjaj u odnosu na ispitane vodorazrjedive premaze.

8.2. Utjecaj prevelike debljine premaza na pojavu grešaka u filmu boje

8.2.1. Fizikalna svojstva premaza

Fizikalna svojstva temeljnih premaza u debelom sloju nakon 7 dana sušenja dana su grafički slikom 150. Kod nanošenja u debelom sloju, epoksidni premaz na bazi otapala ima manju prionjivost i nije otporan na udar ($G_t > 0$ i $udar < 0$). Premaz gubi svoju elastičnost. Vodorazrjedivi premazi pokazuju bolja svojstva kod nanošenja u debelom sloju. Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstva vodorazrjedivih premaza kod nanošenja u debelom sloju ukazuju da nakon 7 dana sušenja pri sobnim uvjetima premazi imaju podjednaka svojstva kao kod nanošenja u nominalnoj debljini.



Slika 150. Fizikalna svojstva temeljnih premaza u debelom sloju nakon 7 dana sušenja

8.2.2. Korozijska svojstva premaza

Korozijska svojstva premaza u debelom sloju promatrana su prema ispitivanjima u slanoj i vlažnoj komori. Za usporedbu postojanosti premaza kod ispitivanja u slanoj komori, promatrani su parametri trajnost do pojave oštećenja premaza, prionjivost nakon ispitivanja te širenje korozije po rezu, dok kod vlažne komore ocjena je dana prema trajnosti i prionjivosti nakon ispitivanja (tablica 113).

Tablica 113. Analiza ispitivanja temeljnih premaza u debelom sloju u slanoj i vlažnoj komori

Uzorak	Slana komora			Vlažna komora	
	Trajnost	Prionjivost	Ri (po rezu)	Trajnost	Prionjivost
V1T d	500	2	3	120	5
V2T d	500	1	0	500	4
OT d	500	1	1	500	1

Kod ispitivanja premaza u debelom sloju, potvrđuje se još jednom spoznaja da se povećanjem debljine postižu bolji rezultati postojanosti vodorazrjedivih premaza. Premaz V2T d se pokazao kao najbolji kod ispitivanja u slanoj komori. Iz provedenih ispitivanja u vlažnoj komori potvrđuje se neotpornost vodorazrjedivih premaza na djelovanje vlažne atmosfere.

8.2.3. Granične vrijednosti debljine filma

Iz prethodnih zaključaka je vidljivo da povećanje debljine filma utječe na zaštitna svojstva premaza, ali i ono ima određena ograničenja. Povećanje debljine negativno utječe na prionjivost, pojavu defekata u filmu, ali i ekonomičnost zaštite. Iz tog razloga provedeno je ispitivanje curenja premaza s vertikalnih površina. Rezultati ispitivanja su dani u tablici 114. Utvrđeno je kako premazi V2T i OT imaju jednaka ograničenja, dok se vodorazrjeđivi premaz V1T može nanijeti i u duplo većoj debljini. Kao granična debljina je uzeta prva manja debljina mokrog filma premaza pri kojoj nije došlo do curenja s površine.

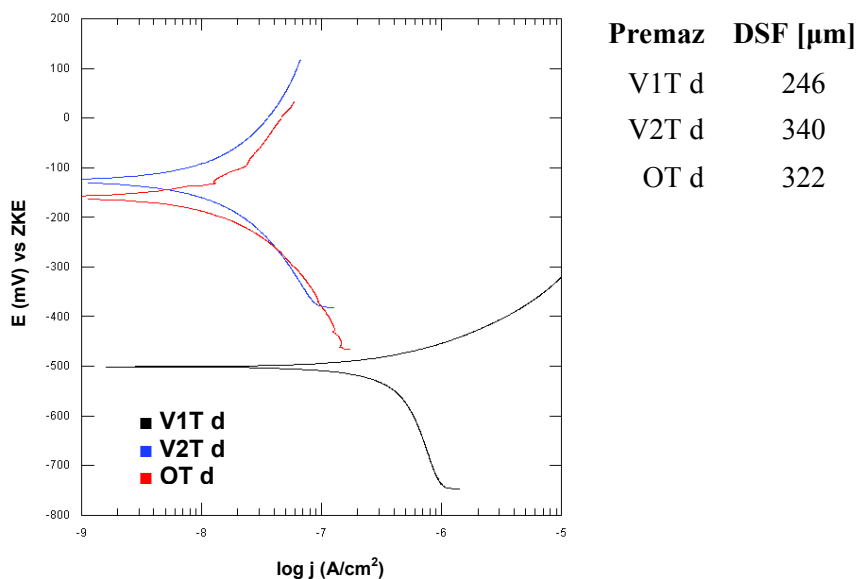
Tablica 114. Ispitane granične vrijednosti debljine mokrog filma temeljnih premaza

Premaz	V1T	V2T	OT
Granična debljina filma [μm]	600	300	300

Za napomenuti je da je curenje primijećeno na debljini koja je veća za 100 μm od navedene granične debljine premaza.

8.2.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja

Iz usporedne analize polarizacijskih krivulja premaza u debelom sloju (slika 151), nakon 500 sati izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl je vidljivo da premaz V2T d ima najbolja zaštitna svojstva. Najlošija svojstva je pokazao vodorazrjeđivi premaz V1T d. Polarizacijska krivulja premaza V1T d ima oblik polarizacijske krivulje nezaštićenog uzorka, a također je došlo do pomicanja potencijala uzorka V1T d prema potencijalu nezaštićenog ugljičnog čelika.



Slika 151. DC ispitivanja premaza u debelom sloju nakon 500 h u 3,5%-tnoj otopini NaCl

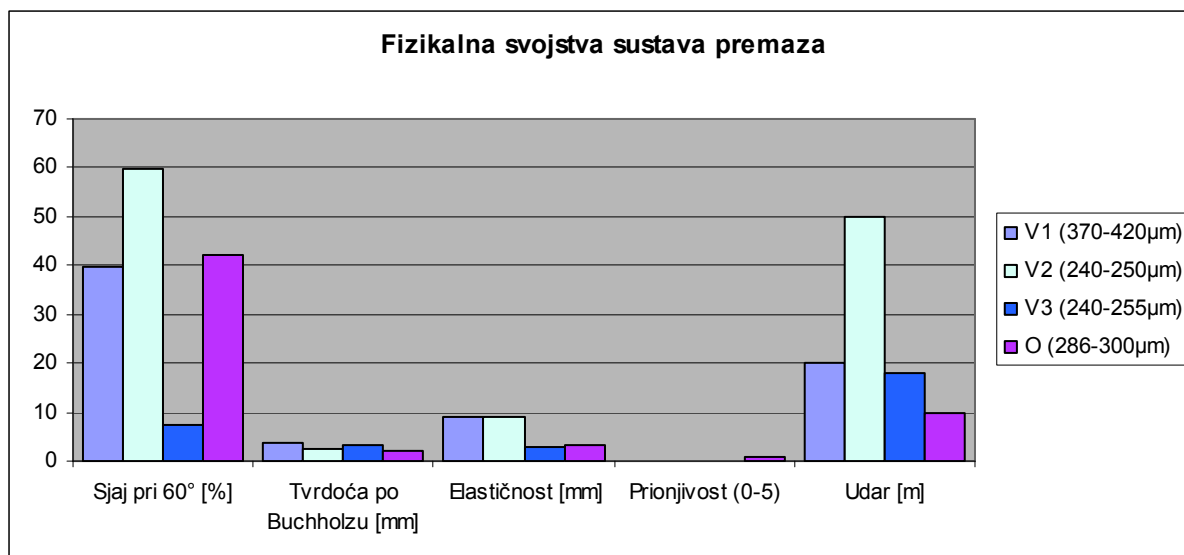
Provedenim polarizacijskim mjerenjima premaza u debelom sloju potvrđeni su rezultati dobiveni ispitivanjima u slanoj komori. Ako se međusobno usporede rezultati ispitivanja u slanoj komori i rezultati polarizacijskih mjerenja, vidljivo je da se kod oba ispitivanja premaz V2T d pokazao kao najbolji.

8.3. Učinkovitost zaštite vodorazrjedivim premazima

Učinkovitost zaštite je promatrana na sustavima premaza. Usporedno su istraživana 3 vodorazrjeđiva sustava te jedan sustav premaza na bazi otapala. Za istraživanja učinkovitosti provedena su elektrokemijska polarizacijska ispitivanja te opsežna korozijska ispitivanja u komorama. Sustavi premaza su nanoseni u 3 sloja s približno jednakom ukupnom debljinom filma.

8.3.1. Početna fizikalna svojstva sustava premaza

Iz grafičkog prikaza rezultata ispitivanja (slika 152) je vidljivo da vodorazrjeđivi premazi imaju zadovoljavajuća početna svojstva u odnosu na premaze na bazi otapala što govori da sušenjem ostvaruju kompaktan zaštitni film. Vodorazrjeđivi premazni sustavi pokazuju bolja svojstva elastičnosti, otpornosti na udar i prionjivosti, dok sustav premaza na bazi otapala ima veću tvrdoću. Najveći sjaj ima sustav premaza V2. Sagledavanjem svih fizikalnih svojstva, sustav premaza V2 pokazuje najbolje rezultate.



Slika 152. Fizikalna svojstva premaznih sustava nakon 7 dana sušenja

8.3.2. Korozijska ispitivanja u komorama

Provedena ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori doprinijela su saznanjima o zaštitnim svojstvima vodorazrjedivih premaza. Sukladno normi HRN EN ISO 12944-6, a ovisno o postojanosti premaza bez pojave oštećenja, dana je ocjena mogućnosti primjene i trajnosti sustava premaza u određenom korozivnom okolišu. Trajnost zaštite je definirana normom HRN EN ISO 12944-5, dok je korozivnost okoliša definirana normom HRN EN ISO 12944-2. Prije premazivanja površina je pripremljena u kvaliteti Sa 2,5 sukladno normi HRN EN ISO 8501-1, a izmjereni parametar hrapavosti R_z je iznosio 48,26 µm. Tablicom 115 je dana mogućnost primjene pojedinog ispitanog sustava u određenom korozivnom okolišu za srednju trajnost izlaganja od 5 do 15 godina.

Tablica 115. Ocjena primjenjivosti pojedinog ispitanog sustava premaza

Sustav premaza	DSF _{sred} [µm]	Postojanost u slanoj komori [h]	Postojanost u vlažnoj komori [h]	ISO 12944	
				Korozivnost okoliša	Trajnost sustava [god]
V1	291	720	240	C4	5 -15
V2	273	720	720	C5-M	5 -15
V3	272	720	720	C5-M	5 -15
O	294	720	720	C5-M	5 -15

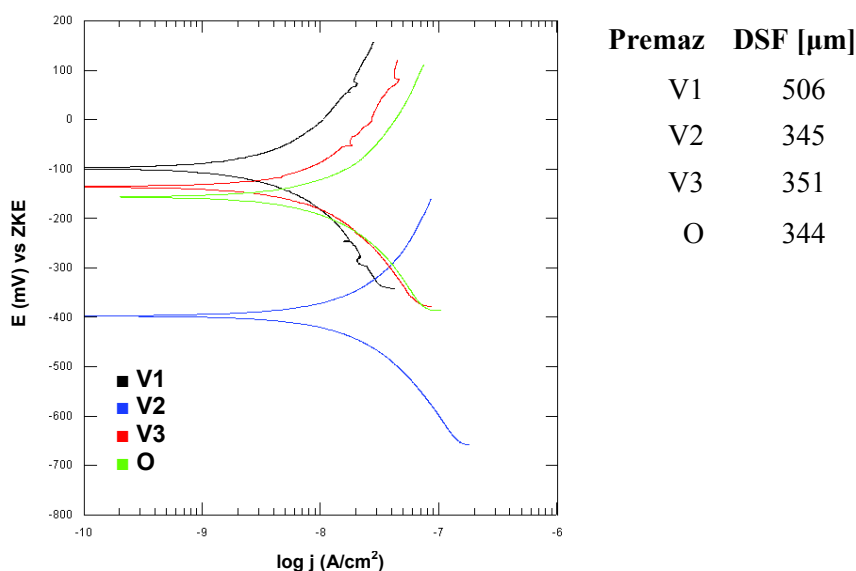
Iz ispitivanja je vidljivo da sustavi premaza V2 i V3 pokazuju jednaka svojstva zaštite kao i sustav premaza na bazi otapala za srednju trajnost zaštite od 5 do 15 godina. Sustav premaza V1 pokazuje najlošija zaštitna svojstva te se za istu srednju trajnost zaštite može preporučiti za korozivnost okoliša C4.

8.3.3. Korozijsko ispitivanje naizmjeničnim uranjanjem

Provedenim ispitivanjima cikličkim uranjanjem u 3,5%-tnu otopinu NaCl, u trajanju od 1000 sati, je utvrđeno kako vodorazrjedivi sustavi imaju jednaka svojstva zaštite kao i sustav premaza na bazi otapala. Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost primjene vodorazrjedivih premaza za zaštitu od korozije u morskim priobalnim uvjetima, gdje su konstrukcije izložene naizmjeničnim uvjetima močenja i sušenja površine.

8.3.4. Usporedna analiza polarizacijskih krivulja

Slika 153 prikazuje snimljene polarizacijske krivulje sustava premaza nakon 500 sati u 3,5%-tnoj otopini NaCl. Uz sliku su dane i ukupne debljine suhog filma sustava premaza.

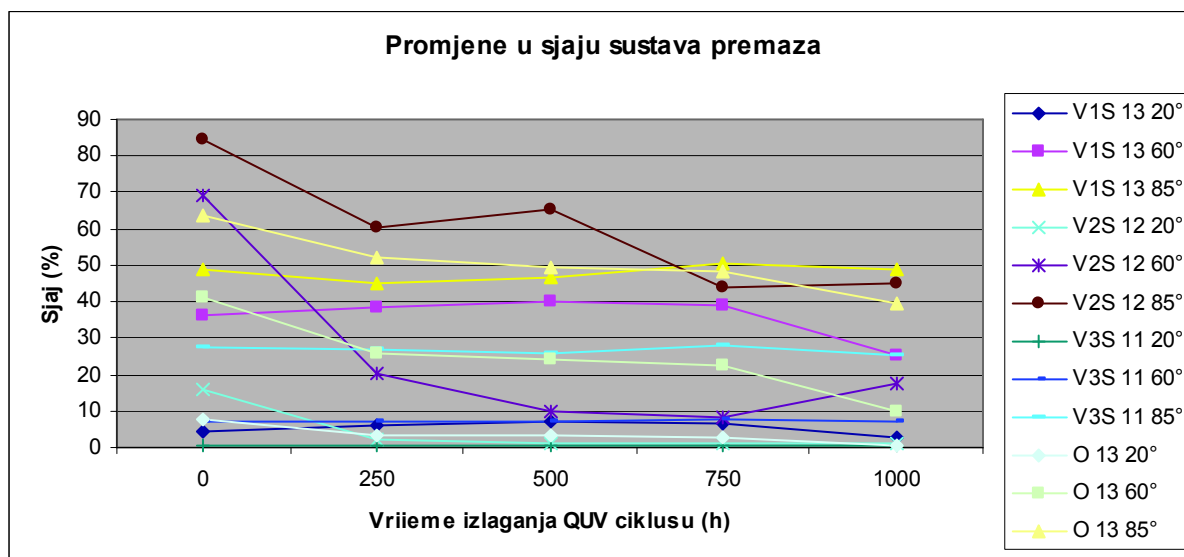


Slika 153. DC ispitivanja sustava premaza nakon 500 h u 3,5%-tnoj otopini NaCl

Iz analize rezultata je vidljivo da vodorazrjediv premazni sustav ima jednaka svojstva zaštite kao i sustav premaza na bazi otapala, ako se nanese u većoj ukupnoj debljini (sustav V1) te ako se za završni sloj umjesto akrilnog primjeni postojaniji poliuretanski premaz (sustav V3). Ako se promatraju zasebno vodorazrjedivi sustav V2 i sustav na bazi otapala O, a koji imaju jednake debljine suhog filma te završni akrilni sloj, sustav premaza na bazi otapala se pokazao kao postojaniji.

8.3.5. Postojanost na UV zrake

Rezultati mjerenja promjene sjaja sustava premaza za vrijeme od 1000 sati ispitivanja u QUV komori prikazani su grafikonom na slici 154.



Slika 154. Promjene u sjaju sustava premaza

Ispitivanjima je utvrđeno da vodorazrjeđivi premazi pokazuju podjednako zadržavanje sjaja kod djelovanja UV svjetla kao i premazi na bazi otapala. Sjaj premaza je promatran pri kutovima 20, 60 i 85°. Vidljivo je da svi ispitani premazi imaju najveći sjaj kod kuta promatranja od 85°, pri kojem se kao najstabilnijim pokazao vodorazrjeđivi sustav V1S. Sustav premaza V3S ima završni mat premaz te su njegove vrijednosti sjaja manje u odnosu na ostale ispitane sustave premaza koji za završni sloj imaju akrilni premaz.

9. Zaključak

U ovom radu su provedena opsežna istraživanja utjecaja temperature sušenja i debljine sloja na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, te učinkovitost zaštite vodorazrjedivih sustava premaza. Iz provedenih istraživanja dobivena su nova saznanja koja izravno mogu poslužiti kao dodatak smjernicama kod rada s vodorazrjedivim premazima, čime će se unaprijediti korektno izvođenje radova zaštite u različitim uvjetima okoline te povećati pouzdanost njihove primjene.

- Analizom istraživanja svojstava otvrdnjavanja premaza je pokazano kako temperatura sušenja ima ključan utjecaj na brzinu sušenja te na konačnu tvrdoću samog premaza.
- Iz periodičkog praćenja tvrdoće epoksidnih temeljnih premaza utvrđeno je kako vodorazrjedivi premazi imaju manju tvrdoću nakon 21 dan sušenja pri temperaturama 5 i 23 °C u odnosu na premaze na bazi otapala.
- Ispitivanjem tvrdoće epoksidnih vodorazrjedivih premaza je utvrđeno da imaju jednaku tvrdoću nakon 8 dana sušenja pri temperaturi od 5 °C i jednog dana sušenja pri temperaturi od 23 °C. Na temelju dobivenih saznanja, kod rada u zimskim uvjetima, preporuča se početnih 24 sata sušenja vodorazrjedivih premaza provesti na sobnoj temperaturi (u radionici ili lakirnici), a tada konstrukciju izložiti vanjskim uvjetima.
- Usporednom analizom otvrdnjavanja ispitanih epoksidnih premaza pri temperaturi sušenja od 35 °C utvrđeno je da vodorazrjedivi premazi i premazi na bazi otapala imaju jednaka svojstva otvrdnjavanja, tj. imaju jednaku brzinu otvrdnjavanja i postižu podjednaku konačnu tvrdoću.
- Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstva epoksidnih temeljnih premaza nakon 24 sata sušenja na sobnim uvjetima ($T = 23 \pm 2$ °C, $RV 55 \pm 5\%$) pokazuju kako vodorazrjedivi premazi imaju bolja svojstva elastičnosti i otpornosti na udar, dok premaz na bazi otapala ima veću tvrdoću. Vodorazrjedivi premazi zadržavaju podjednaka fizikalna svojstva i nakon 7 dana sušenja, dok premaz na bazi otapala nakon 7 dana postaje previše tvrd čime mu znatno opadaju svojstva elastičnosti i otpornosti na udar.

- Analiza rezultata ispitivanja temeljnih premaza u slanoj komori je pokazala da epoksidni premazi na bazi otapala pri temperaturi sušenja od 23 °C imaju bolja korozijska svojstva u odnosu na vodene premaze. Kod sušenja pri temperaturi od 5 i 35 °C, vodeni i otapalni premazi, nanесeni u jednakoj debljini, pokazuju jednaku korozijsku otpornost.
- Ispitivanjima u vlažnoj komori je potvrđena spoznaja da vodorazrjedivi epoksidni premazi nisu otporni na dugotrajno izlaganje vlažnoj atmosferi. Primjenu vodenih premaza za zaštitu u jako vlažnim uvjetima svakako treba uzeti u obzir, ali za kraću trajnost izlaganja.
- Analiza rezultata ispitivanja sustava premaza naizmjeničnim uranjanjem, a kojima se simuliraju promjenjivi uvjeti močenja i sušenja, je pokazala kako je učinkovitost zaštite vodorazrjedivim premazima jednaka sustavu premaza na bazi otapala. Prionjivost vodorazrjedivih premaza se pokazala boljom.
- Polarizacijskim mjerenjima utvrđena je izuzetna otpornost epoksidnog premaza na bazi otapala pri svim temperaturama sušenja na djelovanje slane otopine. Vodorazrjedivi premazi pokazuju manju otpornost, što se očituje po pomaku Tafelovih krivulja prema potencijalu nezaštićenog niskougljičnog čelika.
- Analizom rezultata ispitivanja je zaključeno kako se ispitivanja u slanoj komori i elektrokemijska DC ispitivanja daju korelirati, pri čemu se vizualne ocjene oštećenja premaza sukladno standardu ISO 4826 daju kvantificirati određivanjem polarizacijskog otpora R_p i gustoće korozijske struje j_{kor} ispitivanih premaza.
- Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije potvrđuju stabilnost epoksidnih premaza na bazi otapala kod izlaganja 3,5%-tnoj otopini NaCl. Primijećeno je kako ispitani vodorazrjedivi premazi nanесeni u većoj debljini pokazuju i veću korozijsku otpornost.
- Provedenim brojnim istraživanjima utvrđeno je da temperatura nema presudan utjecaj na zaštitna svojstva premaza, već da vodorazrjedivi premazi i pri donjoj graničnoj temperaturi od 5 °C tvore kompaktan zaštitni film.

- Na temelju istraživanja vodorazrjedivih premaza dokazano je kako najveći utjecaj na zaštitna svojstva ima **debljina premaza**, što je posebno istraženo i dokazano kod primjene premaza u debelom sloju, jer premazi prvenstveno tvore barijeru prema korozivnom okolišu. Analizom rezultata dobivenih nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori može se zaključiti da premazi koji su nanесeni u najtanjoj debljini prvi gube zaštitna svojstva, neovisno u temperaturi na kojoj je provedeno sušenje premaza. Premazi nanесeni u debelom sloju pokazuju bolja svojstva zaštite, ako se pritom ne prelazi njihova granična debljina pri kojoj će doći do curenja ili nastajanja defekata u filmu.
- Istraživanjima postojanosti izgleda premaza kod 1000 sati izlaganja QUV ciklusu, dokazana su jednaka svojstva zadržavanja tona, zasićenosti i svjetline vodorazrjedivih premaza i premaza na bazi otapala. Praćenjem promjene sjaja premaza utvrđeno je kako vodorazrjedivi premazi pokazuju jednaku, pa čak i bolju, stabilnost na djelovanje UV svjetla.
- Usporednim istraživanjem sustava premaza polarizacijskim mjerenjima je utvrđeno kako vodorazrjedivi sustav nanесen u većoj ukupnoj debljini ili, umjesto planiranog akrilnog, sa završnim poliuretanskim slojem ostvaruje jednaka svojstva zaštite u slanoj otopini kao i sustav premaza na bazi otapala. Vodorazrjedivi sustav jednake debljine i vrste slojeva kao i ispitani premazni sustav na bazi otapala pokazuje manju korozijsku otpornost.
- Uzimajući u obzir utvrđena saznanja o učinkovitosti zaštite sustava premaza te svojstvima zaštite temeljnih vodorazrjedivih premaza u odnosu na otapalne premaze, nameće se zaključak da se za dugotrajnu zaštitu mogu koristiti hibridni sustavi premaza, gdje bi se za temeljni sloj koristio premaz na bazi otapala, a vodorazrjedivi premaz bi se koristio kao međusloj i kao završni sloj.
- Dobivena saznanja iz ovog doktorskog rada predstavljaju vrijedne smjernice za nastavak istraživanja u smjeru primjene hibridnih sustava premaza, jer su detaljno istražena ponašanja i vodorazrjedivih i premaza na bazi otapala.

Doprinos ovog rada sastoji se u novim saznanjima o utjecaju temperature sušenja i debljine sloja na homogenost i svojstva zaštite vodorazrjeditivih premaza u odnosu na premaze na bazi otapala. Istraživanjima je posebno razmatrana učinkovitost zaštite vodorazrjeditivim sustavima premaza, čiji rezultati služe kao vrijedan podatak kod izbora sustava premaza u agresivnim okolišima kao što je morska atmosfera. Utvrđene značajke sušenja, ponašanje kod nanošenja u debelom sloju te postojanost vodorazrjeditivih premaza doprinijet će njihovom odabiru te široj i pouzdanijoj primjeni kao ekološki prihvatljive tehnologije za zaštitu od korozije.

Nastavak istraživanja bi trebalo usmjeriti na izučavanje svojstva hibridnih sustava premaza, definiranju utjecajnih faktora na svojstva zaštite te utvrđivanja područja primjene. Potrebno je utvrditi međusobnu kompatibilnost i prionjivost vodorazrjeditivih premaza i premaza na bazi otapala, istražiti redoslijed slaganja slojeva, debljinu pojedinog sloja te predložiti tehnološke parametre za primjenu.

10. Literatura

- [1] Ö. Topçuoğlu, S. A. Altinkaya, D. Balköse: Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their water vapor permeabilities, *Progress in Organic Coatings*, 56, 269–278, 2006.
- [2] K. S. Dhoke, T. J. M. Sinha, P. Dutta, A. S. Khanna: Formulation and performance study of low molecular weight, alkyd-based waterborne anticorrosive coating on mild steel, *Progress in Organic Coatings*, 62, 183–192, 2008.
- [3] R. Joseph: Low-WOC Waterborne Coatings, *Metal Finishing*, 98 (6), 116-123, 2000.
- [4] B. Milošević, B. Todorević: Vodorazrjedivi premazni materijali, *Zbornik međunarodnog savjetovanja „Suradnja istraživača različitih struka na području korozije i zaštite materijala“*, 72-82, Beograd, 2009.
- [5] N. Rački – Weihnacht: Boje i lakovi - jučer danas sutra, *Chromos boje i lakovi*, Zagreb, 2004.
- [6] V. Duecoffre, W. Diener, C. Flosbach, W. Schubert: Emulsifiers with high chemical resistance: a key to high performance waterborne coatings, *Progress in organic coatings*, 34, 200-205, 1998.
- [7] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu: Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, *Progress in Organic Coatings*, 37, 131-140, 1999.
- [8] M. Aadmodt: High performance water-borne coatings for heavy duty corrosion protection, *NACE 2004 Offshore Coating Technology Symposium*, Paper 04008, New Orleans, LA, SAD, 2004.
- [9] I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Comparison of properties of waterborne and solventborne coatings, *Conference proceedings „Eurocorr 2008“*, Edinburgh, 2008.
- [10] E. Brinkman, P. Vandevoorde: Waterborne two-pack isocyanate-free systems for industrial coatings, *Progress in Organic Coatings*, 34, 21-25, 1998.
- [11] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, *Školska knjiga*, Zagreb, 1990.
- [12] E. Stupnišek-Lisac: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, *Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, 2007.
- [13] S. Martinez, I. Štern: Korozija i zaštita – eksperimentalne metode, *Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, HINUS*, Zagreb, 1999.

- [14] C. G. Munger: Corrosion prevention by protective coatings, second edition, NACE International, Houston, SAD, 1999.
- [15] I. Esih: "Korozija metala", Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1980.
- [16] J. Devanney: The Impending Disasters in Tankers, CTX Press, Florida, SAD, 2006.
- [17] http://www.nytimes.com/2010/03/31/business/energy-environment/31total.html?_r=1 (dostupno 3. 12. 2010.)
- [18] R. K. Tretheway: Corrosion for Science and Engineering, Logman Group Ltd., UK, 1988.
- [19] <http://www.corrosioncost.com/home.html> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [20] I. Esih: "Površinska zaštita", Praktičar 2, Školska knjiga, 1972.
- [21] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.
- [22] P. R. Roberge: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, SAD, 1999.
- [23] E.D.D. During (ur.): Corrosion Atlas, third edition, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1997.
- [24] R. J. Landrum: Designing for corrosion control, NACE, Houston, SAD, 2000.
- [25] ASM handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
- [26] T. Filetin: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
- [27] I. Esih: Načela zaštite metalnih konstrukcija od korozije u vodi i tlu, Zbornik radova seminara „Zaštita od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija“, Zagreb, 2005.
- [28] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [29] Coating manual: Marine paint and its application, Chugoku Marine Paints, Ltd., Japan, 2000.
- [30] B. Jarić, A. Rešetić: Korozija i katodna zaštita, Korexpres, Zagreb, 2003.
- [31] S. Martinez: Elektrokemijska korozija materijala, Tehnike zaštite od korozije II dio, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [32] I. Juraga, L. Linardon, V. Šimunović, I. Stojanović: Zaštita od korozije u brodogradnji, Zbornik međunarodnog savjetovanja "Zavarivanje u pomorstvu", 183-198, Hvar, 2004.

- [33] S. Martinez: Elektrokemijska korozija materijala, Korozija u različitim korozivnim sredinama, Tehnike zaštite od korozije, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [34] I. Esih: Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore, Zbornik seminara „Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija“, Zagreb, 2001.
- [35] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, Zbornik međunarodnog savjetovanja „Sorta 2006“, 183-198, Opatija, 2006.
- [36] Cortec Case histories, Cortec corporation
<http://www.cortecvci.com/Publications/Casehis/casehis.php> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [37] 20 Most Fascinating Prehistoric Paintings
http://www.oddee.com/item_93915.aspx (dostupno 3. 12. 2010.)
- [38] Površinska zaštita čeličnih konstrukcija, SN 555 011, Službena norma Švicarskog udruženja za normizaciju (SNV), 1990.
- [39] R. Lambourne (ur.): Paint and surface coatings: theory and practice, Ellis Horwood Limited, Chichester, Velika Britanija, 1987.
- [40] Protective coatings manual, Hempel A/S, Danska, 2001.
- [41] D. Kjærsmo, K. Kleven, J. Scheie: Corrosion protection – Inspector’s book of reference, Hempel A/S, Danska, 2003.
- [42] Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, 1997.
<http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/267662.html> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [43] N. S. Ukmar: Europska direktiva o otapalima, obrada površina metala, Zbornik seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, Zagreb, 2007.
- [44] I. Esih: Uloga premaza u zaštiti materijala od korozije, Zbornik seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, Zagreb, 2007.
- [45] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini: Corrosion prevention and protection: practical solutions, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, Velika Britanija, 2007.
- [46] Jotun coating manual, Jotun Paints, Norveška, 2001.
- [47] I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [48] NACE No. 5/SSPC-SP 12:2002, Surface Preparation and Cleaning of Metals by Waterjetting Prior to Recoating

- [49] I. Juraga, L. Linardon, V. Šimunović, I. Stojanović: Zaštita od korozije u brodogradnji, EGE : energetika, gospodarstvo, ekologija, etika, 2, 133-141, 2005.
- [50] <http://www.ship-technology.com/contractors/corrosion/schlick/schlick1.html> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [51] HRN EN ISO 8501-1:1988, Priprema čeličnih podloga prije nanošenja boja i srodnih proizvoda - Vizualna procjena čistoće površine - 1. dio: Stupnjevi hrđanja i stupnjevi pripreme nezaštićenih čeličnih površina i čeličnih površina nakon potpunog uklanjanja prethodnih prevlaka
- [52] A. M. Berendsen: Ship painting manual, De Boer Maritiem/Verfinstituut TNO, Delft, Netherlands, 1975.
- [53] HRN EN ISO 12944, Boje i lakovi – Zaštita od korozije čeličnih konstrukcija zaštitnim sustavom boja
- [54] Hempel's shopprimers, Hempel Umag, Umag, 1996.
- [55] I. Juraga, I. Stojanović, V. Šimunović, M. Nikolić: Radionički temeljni premazi i njihov utjecaj na zavarivanje - osvrt na brodogradnju, Zbornik međunarodnog savjetovanja „Primjena postupaka zavarivanja i zavarivanju srodnih tehnika u izradi konstrukcija i proizvoda“, 107-115, Slavonski Brod, 2007.
- [56] R. Malfanti: Coating Inspection Procedures During Shop-Priming Operations, Inspect This! The Newsletter for Nace inspectors and students, 10 (7), 2005.
- [57] Hull Surface Treatment (HST)
http://www.commercialdiving.com.au/hull_surface_treatment_introduction.html (dostupno 3. 12. 2010.)
- [58] I. Juraga, I. Stojanović, T. Noršić: Zaštita brodskog trupa od korozije i obraštanja, Brodogradnja, 58 (3), 278-283, 2007.
- [59] C. Anderson: “TBT Free Antifoulings and Foul Release Systems”,
<http://www.international-marine.com/antifoulings> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [60] V. Bertram: Past, Present and Prospects of Antifouling, 32nd WEGEMT School on Marine Coatings, Plymouth, 2000.
- [61] R. Vaupotić: Protupožarne ekspandirajuće boje za zaštitu čeličnih konstrukcija, Zbornik međunarodnog savjetovanja Kormat 2006, Zagreb, 2006.
- [62] D. Juraj: Protupožarni premazi – ocjena sukladnosti gradbenih čeličnih konstrukcija, Zbornik radova seminara Tehničko usklađivanje i sustavi kontrole kvalitete u antikorozivnoj zaštiti, Zagreb, 2009.

- [63] R. Vaupotić, N. Rački-Weihnacht: Suvremeni trendovi u razvoju premaza za zaštitu premaza, Zbornik radova seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, Zagreb, 2007.
- [64] S. Nikolov: Industrija premaznih sredstava-ekologija i pravci razvoja, Zbornik međunarodnog savjetovanja „XIX Simpozij o koroziji i zaštiti materijala“, 117-121, Tara, 2004.
- [65] M. Aadmodt: New water-borne products matching solvent-borne coatings in corrosion protection, Forum de la Connaissance – Paints and Protection Against Corrosion, Paris, 216-231, 2000.
- [66] J. S. Shay, R. J. English, S. A. Khan: Rheological Behavior of a Polymerically Stabilized Latex for Use in Water-Borne Coatings, Polymer engineering and science, 40 (6), 2000.
- [67] Z. W. Wicks, D. A. Wicks, J. W. Rosthauser: Two package waterborne urethane systems, Progress in Organic Coatings, 44, 161–183, 2002.
- [68] R. Flynn, D. Watson: Water-Borne Acrylic Coatings, Journal of Protective Coatings & Linings, 12, 81-97, 2005.
- [69] H. Reščič: Prehod na lakiranje s premazi na vodni osnovi, Helios priručnik, Slovenija, 2008.
- [70] D. Lescarbeau: Waterborne coatings, Product Finishing Magazine, Gardner publications, Inc., 2008.
http://www.pfonline.com/articles/article_print1.cmf (dostupno 3. 12. 2010.)
- [71] R. Scheufler: Drying and Curing Waterborne Coatings and Pretreatments Without Heat, Metal Finishing, 99 (9), 34-38, 2001.
- [72] B. Müller, U. Poth: Coatings formulation: an international textbook, Vincentz, Hannover, Njemačka, 2006.
- [73] E. C. Galgoci, P. C. Komar, J. D. Elmore: High performance waterborne coatings based on dispersions of a solid epoxy resin and amine-functional curing agent, Journal of Coatings Technology, Springer Boston, 71 (891), 45-52, 1999.
- [74] Ž. Martinković, I. Stojanović: Zaštita čeličnih konstrukcija ekološkim premazima i primjeri iz prakse, Zbornik međunarodnog savjetovanja „Kormat 2010“, Zagreb, 103-122, 2010.
- [75] B. Brener: Kontrolno-mjerni instrumenti i pomagala u djelatnosti anitkorozivne zaštite, JUTEZ, Zagreb, 1985.

- [76] Norma HRN EN ISO 2409:2007, Boje i lakovi - Ispitivanje zarezivanjem mrežice
- [77] Norma HRN ISO 9227:1999, Korozijska ispitivanja u umjetnim atmosferama - Ispitivanja u slanoj komori
- [78] M. L. Rothstein: Electrochemical measurements for the metal finishing industry, Plating and Surface Finishing, 44–51, 1986.
- [79] Z. Mandić: Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 2, Predavanja iz kolegija Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
<http://www.fkit.hr/files/nastava/novi/7/Elektrokemija%20-%20Elektrokemijske%20tehnike%202.pdf> (dostupno 3. 12. 2010.)
- [80] M. O'Donoghue, R. Garrett, V. J. Datta, T. J. Aben, C. Hare: EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, Paper No. 03057, Corrosion 2003, NACE International, Houston, SAD, 2003.
- [81] S. Martinez: Elektrokemijska korozija materijala, Metode određivanja brzine korozije II dio, skripta, FKIT, Zagreb.
- [82] J. R. Scully, D. C. Silverman, M. W. Kendig: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM Publication, Philadelphia, USA, 1993.
- [83] L. Jianguo, G. Gaoping, Y. Chuanwei: EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems, Electrochimica Acta, 50, 3320-3332, 2005.
- [84] C. Wegst, M. Wegst: Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Stuttgart, Njemačka, 2007.
- [85] V. Alar, I. Juraga, I. Mihalic: Elektrokemijske metode u istraživanju postojanosti vodorazrjedivih premaza s VCI inhibitorom, Zbornik međunarodnog Savjetovanja „YUCORR 2009“, Tara, 2009.
- [86] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo: Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, Progress in Organic Coatings, 64, 497-503, 2009.
- [87] V. Jirouš-Rajković: Priručnik za izvođenje laboratorijskih vježbi iz ispitivanja kvalitete površinske obrade, Šumarski fakultet, Zagreb,
http://www.sumfak.hr/~finala/za_download/PRIRUCNIK%20ZA%20LAB.%20VJEZBE.pdf (dostupno 15. 5. 2010.)

Životopis

Ivan Stojanović rođen je 9. lipnja 1979. godine u Puli, gdje je završio osnovnu školu i srednju tehničku školu. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu diplomirao je 2003. godine na usmjeranju brodstrojarstvo. Nakon završetka studija, zapošljava se u Brodogradilištu Uljanik u Puli i radi na poslovima vezanim uz projektiranje sustava zaštite od korozije brodskih konstrukcija premazima. Od 2004. godine radi u svojstvu znanstvenog novaka na Katedri za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Poslijediplomski doktorski studij, smjer Strojarske tehnologije je upisao školske godine 2004/05. Aktivno sudjeluje u provođenju nastavnih i znanstveno-istraživačkih aktivnosti te u organizaciji i provođenju različitih specijalističkih stručnih seminara iz područja korozije i zaštite koje organizira Katedra za zaštitu materijala. Kroz organizacijske odbore pojedinih savjetovanja Hrvatskog društva za zaštitu materijala, čiji je član, sudjelovao je u njihovoj pripremi i održavanju, a urednik je i više Zbornika radova. Kao član Hrvatskog društva za tehniku zavarivanja više godina je aktivan u pripremi časopisa Zavarivanje. U okviru znanstvenih projekata Korozija i zaštita konstrukcija od visokolegiranih čelika (0120023) te Lokalni korozijski fenomeni na nehrđajućim čelicima i njihovo sprečavanje (120-1201767-1764) objavio je 21 rad. Koautor je više studija i ekspertiza koje obrađuju problematiku određivanja uzroka nastanka korozijskih oštećenja i ocjene stanja konstrukcija oštećenih korozijom, utvrđivanja mogućnosti izbjegavanja oštećenja, te projekata sanacije i zaštite konstrukcija i postrojenja oštećenih korozijom. Godine 2008., završava izobrazbu i postaje FROSIO inspektor površinske zaštite, certificiran od strane Norveškog vijeća za edukaciju i certifikaciju inspektora površinske zaštite. Član je radne skupine Korozija u sistemima pitke vode (WP Corrosion in drinking water systems) Europske federacije za koroziju (EFC). Od 2009. godine aktivan je član Povjerenstva za odnose s javnošću Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Poznaje engleski jezik u govoru i pismu.

Biography

Ivan Stojanović was born on 9 June 1979 in Pula, where he finished elementary and secondary technical school. He graduated Marine Machinery at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb in 2003. After completing his studies, he worked at Uljanik Shipyard on projects dealing with design of ship painting documentation. Since 2004 he has been working as science novice at the Chair of Materials Protection at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture of the University of Zagreb. He enrolled the Postgraduate Doctoral Studies, Specialization in Mechanical Engineering Technologies, in the academic year 2004/05. He actively participates in the implementation of curriculum and scientific and research activities as well as in the organization and implementation of different specialist professional seminars in the field of corrosion and corrosion protection organized by the Chair of Materials Protection. As member of the Croatian Society for Materials Protection, through the organizational committees, he actively participates in the preparation and organization of symposiums and is also editor of a range of Conference proceedings. As member of the Croatian Welding Society he participates in the preparation of the journal *Welding*. Within the framework of the scientific projects *Corrosion and Protection of High Alloyed Steel Structures* (0120023) and *Local Corrosion Phenomena on Stainless Steels and their Prevention* (120-1201767-1764) he published 20 scientific papers. He is the co-author of a range of studies and expertise dealing with determination of causes leading to corrosion damage and evaluation of structures damaged by corrosion, establishing possibilities of damage avoidance, and design for recovery and protection of structures and plants damaged by corrosion. In 2008 he successfully completed the course and was accredited as *FROSIO* Inspector for Surface Treatment by the Norwegian Council for Education and Certification of Inspectors for Surface Treatment. He is a member of the Working Party Corrosion in drinking water systems of the European Federation of Corrosion. Since 2009 he has been an active member of the Public Relations Commission of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture.

He is fluent in writing and speaking English.